


CHEMISTRY
LIBRARY

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,
F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,
J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,
W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,
G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia,
D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London,
L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London,
K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London,
Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss
in München.

Fünfter Band.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1894.

Inhaltsverzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Referate.



Über die quantitative Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen.

Von

JULIUS PETERSEN.

Mit 4 Figuren im Text.

Durch eine Reihe Untersuchungen zur Bestimmung der Zusammensetzung einiger Hydrazindoppelsalze wurde ich dazu veranlasst, eine leichte Methode für die Bestimmung des Hydrazins in solchen Verbindungen zu suchen. Die Verbrennungsanalyse, die sonst die einzige vollkommen zuverlässige ist, mufs hier besonders sorgfältig ausgeführt werden, wovon CURTIUS[1] schreibt: „Die Verbrennungsanalysen der Hydrazinsalze müssen mit grofser Vorsicht ausgeführt werden, da bei der gewaltsamen Zersetzung während des Schmelzens sich viele Oxydationsstufen des Stickstoffes bilden," und die andere Methode, die CURTIUS an dem Bichlorid angewandt hat, scheint nicht die Anforderungen vollständiger Genauigkeit zu befriedigen. Nach dieser Methode wird der in Freiheit gesetzte Stickstoff bestimmt, indem die Hydrazinverbindung mit einer salzsauren Lösung von Platinchlorid gekocht wird. Die Reaktion ist dann nach CURTIUS:

$$N_2H_4.2HCl + 2PtCl_4 = N_2 + 6HCl + 2PtCl_2.$$

Der Stickstoff wird mittelst eines zu anderen Zwecken konstruierten Apparates[2] aufgesammelt und bestimmt. Es wurden nur zwei Analysen angeführt, die durchschnittlich 1% zu hoch in der Stickstoffbestimmung sind. Aufser dieser Methode liegt noch eine Titriermethode vor, die jedoch nur bei dem Hydrat angewandt werden kann. Sie ist auf folgende Reaktion basiert:

$$5N_2H_4.H_2O + 4J = 4N_2H_4.HJ + 5H_2O + N_2.$$[3]

Da man hier das Hydrat haben mufs, hat die Methode keine allgemeine Bedeutung.

Zumal nun die am meisten hervorragende Eigenschaft der Hydrazinverbindungen ihr Reduktionsvermögen ist, so untersuchte ich dieses

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **147**, 37. 1889. [2] *Journ. pr. Chem.* **146**, 418. 1888.
[3] *Journ. pr. Chem.* **150**, 539. 1890.

Verhältnis gegen zwei allgemein benutzte Flüssigkeiten, nämlich gegen die FEHLINGsche Flüssigkeit und gegen eine Lösung von übermangansaurem Kalium.

Methode I.

Versuche mit der FEHLINGschen Flüssigkeit.

Eine Reihe Titrationen mit kochender FEHLINGscher Flüssigkeit deutete ganz sicher darauf hin, dafs der Prozefs sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O;$$

es gelang mir aber nicht, durch diese Titration völlig konstante Resultate zu bekommen. Dagegen wird dieses leicht durch Bestimmung des entwickelten Stickstoffes erreicht auf folgende Weise (Figg. 1 und 2):

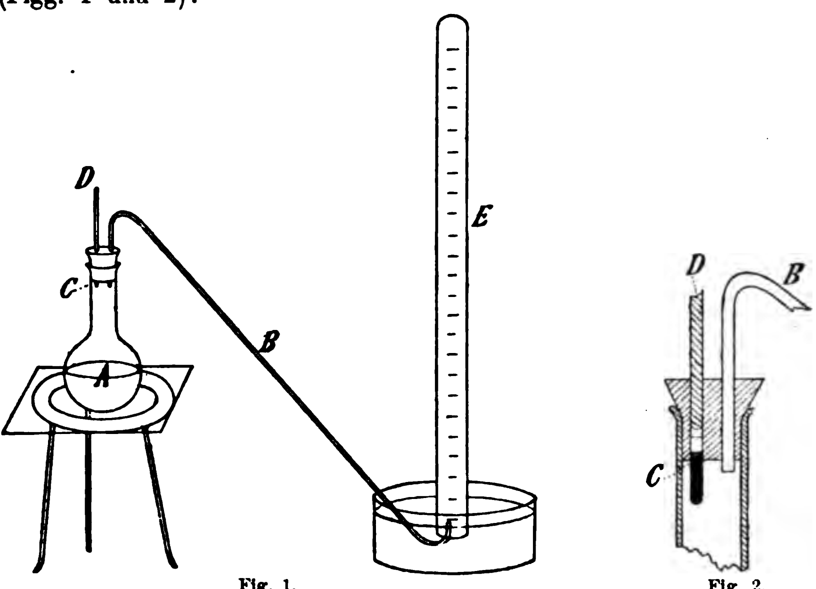


Fig. 1. Fig. 2.

A ist ein ca. 125 ccm fassendes Kölbchen. In diesem Kölbchen wird ein Überschufs der FEHLINGschen Flüssigkeit, mit Wasser bis ca. 60 ccm verdünnt, zum Kochen gebracht, wodurch die Luft des Kölbchens und der Röhre *B* ausgetrieben wird. Ist alle Luft ausgetrieben, so wird die Messröhre *E*, mit ausgekochtem Wasser gefüllt, über die Mündung der Röhre *B* gebracht, und mittelst des Glastabes *D* das Gläschen *C*, welches die Substanz enthält, in das Kölbchen geschoben, indem man gleichzeitig die Lampe einen Augenblick entfernt der heftigen Stickstoffentwickelung wegen, die

sogleich eintritt. Nach kurzem Kochen ist aller Stickstoff in *E* getrieben, und die Bestimmung wird nun auf gewöhnliche Weise ausgeführt. *C* ist eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre von ca. 3/10 ccm Inhalt. Sie wird fast vollständig mit abgewogener Substanz gefüllt, indem man sie während des Wägens z. B. in einem Korke anbringt (Fig. 3). Vor dem Versuche wird *C* ein Stück durch die eine Durchbohrung des Kautschukstopfens mittelst des Glasstabes *D* geführt. Beide müssen luftdicht an den Kautschukstopfen anschliefsen. Da das Gläschen *C* nicht bis an den Rand gefüllt werden darf und sich auch zwischen den einzelnen Krystallen ein wenig Luft befinden wird, habe ich eine Korrektion von 1/10 ccm in die aufgesammelte Stickstoffmenge eingeführt.

C

Fig. 3.

Die Oxydation geht völlig nach folgender Gleichung vor sich:

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O,$$

wie die unten stehenden Analysen des Hydrazinsulfats zeigen.

		I	II	III	IV	V
	$N_2H_4.H_2SO_4$.					
Berechnet:	21.54% N. Gefunden:	21.59%	21.78%	21.49%	21.66%	21.74% N.

I. 0.3900 g Hydrazinsulfat gab 71.2 ccm N bei 16.8° und 772 mm oder 67.1 ccm N bei 0° und 760 mm.

II. 0.3869 g Hydrazinsulfat gab 72.8 ccm N bei 18° und 763.5 mm oder 67.2 ccm N bei 0° und 760 mm.

III. 0.2358 g Hydrazinsulfat gab 43.5 ccm N bei 18.5° und 769 mm oder 40.4 ccm bei 0° und 760 mm.

IV. 0.2265 g Hydrazinsulfat gab 43.4 ccm N bei 20.8° und 755.5 mm oder 39.1 ccm N bei 0° und 760 mm.

V. 0.2205 g Hydrazinsulfat gab 41.9 ccm N bei 18.2° und 755 mm oder 38 ccm N bei 0° und 760 mm.

Wie die Analysen zeigen, ist es eine völlig zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins.

Methode II.

Versuche mit Kaliumpermanganatlösung.

Mit einer willkürlichen Lösung von Kaliumpermanganat überzeugte ich mich zuerst davon, dafs man durch Oxydation in heifser, schwefelsaurer Lösung konstante Resultate erreicht, so dafs eine Titration überhaupt möglich ist. Darauf suchte ich, das Reduktionsvermögen des Hydrazins durch eine Lösung von bekannter Stärke zu bestimmen. Ich fand, dafs $4N_2H_4.H_2SO_4$ ca. 3 O (durchschnittlich 3.04) verbrauchen. Stellt man hierfür eine Gleichung auf, so bekommt man

$$4N_2H_4 + 3O = 3H_2O + 3NH_3 + H + 5N,$$

oder, da kein Wasserstoff frei werden kann,

$$12N_2H_4 + 9O = 9H_2O + 10NH_3 + 7N_2 \ldots\ldots (A).$$

Nun wird unten durch eine Reihe von Analysen bewiesen werden, dafs der Prozefs sich indessen nach folgender Gleichung vollzieht:

$$17N_2H_4 + 13O = 13H_2O + 14NH_3 + 10N_2 \ldots (B).$$

Die letzte Gleichung (B) ist doch von (A) nur wenig verschieden, indem $17:13 = 12:9.18$ (vergl. oben $3 \times 3.04 = 9.12$). In der schwefelsauren Lösung ist also der Prozefs:

$$17N_2H_4 . H_2SO_4 + 13O = 13H_2O + 7(NH_4)_2SO_4 + 10N_2 + 10H_2SO_4.$$

Dafs Stickstoff entwickelt und Ammoniak gebildet wird, ist leicht qualitativ nachzuweisen. Dafs der Prozefs sich ferner nach obenstehender Gleichung vollzieht, läfst sich von drei Gesichtspunkten aus beweisen, nämlich durch die quantitative Bestimmung sowohl des für die Titration verbrauchten Sauerstoffes, als des gebildeten Ammoniaks, sowie aus der entwickelten Stickstoffmenge. Nach allen drei Punkten wird die Richtigkeit der Gleichung bewiesen werden.

Die Titration wird auf gewöhnliche Weise ausgeführt, wobei jedoch zu bemerken ist, dafs sich eine schwache, rote Färbung der Flüssigkeit sehr leicht ziemlich lange hält, ohne dafs man daraus schliefsen darf, dafs ein Überschufs von Kaliumpermanganat zugesetzt ist. Dieses ist erst dann der Fall, wenn die Flüssigkeit stärker und stärker gefärbt wird durch Zusetzen von mehr Kaliumpermanganatlösung unter gleichzeitigem Umrühren, und jetzt wird sogleich mit Oxalsäure (oder Ammoniumoxalat) zurücktitriert. Die Flüssigkeit, in welcher die Titration ausgeführt wird, mufs 60—70° heifs sein und ca. 10% H_2SO_4 enthalten. Zwischen 6—12% H_2SO_4 in der Flüssigkeit bewirkt keine merkbare Änderung in der Titration, während mehr Schwefelsäure dieselbe stört, teils weil die heifse stärkere Schwefelsäure mit $KMnO_4$ Sauerstoff entwickelt, teils auch weil das Reduktionsvermögen des Hydrazins in der stärker angesäuerten Flüssigkeit ein gröfseres ist. Es zeigt sich jedenfalls, dafs Hydrazinsulfat, in heifser konzentrierter Schwefelsäure gelöst und darauf mit $KMnO_4$ oxydiert, völlig zu Wasser und Stickstoff oxydiert wird, indem die darauf folgende Destillation mit Natronlauge keine Spur von Ammoniak giebt. Eine geringere Säuremenge ist auch zu vermeiden, da es sich durch Versuche gezeigt hat, dafs eine wässerige Lösung des Hydrazinsulfats $N_2H_4 . H_2SO_4$, also ohne Zusatz von Schwefelsäure, mehr als doppelt so viel Kaliumpermanganat verbrauchte, als

die Gleichung B in passend schwefelsaurer Lösung erfordert. Nach diesem reichlichen Zusatz von Kaliumpermanganat wurde die Flüssigkeit trübe, indem sich Manganoxyde ausschieden. Die Oxydation geht also auch in diesem Falle weiter, wenn auch nicht so weit, wie in der heifsen, konzentrierten Schwefelsäure. Hält man sich aber an 6—12% H_2SO_4, so wird der Prozefs sich nach der Gleichung B vollziehen. Folgende Analysen, bei denen die Substanz in 100 ccm Wasser + 10 ccm H_2SO_4 aufgelöst wurde, zeigen die Richtigkeit der Gleichung, den Sauerstoff betreffend:

In $N_2H_4.H_2SO_4$ befinden sich 21.54% N. Berechnet nach der verbrauchten Sauerstoffmenge mit Gleichung B als Grundlage, fand ich:

I	II	III	IV	V	VI	VII
21.42%	21.57%	21.47%	21.61%	21.51%	21.62%	21.61% N.

Die Kaliumpermanganatlösung, die zu Analyse I—V benutzt wurde, enthielt 0.01336 g disponiblen Sauerstoff auf 20 ccm und die Lösung für VI—VII 0.012738 g disponiblen Sauerstoff auf 20 ccm.

I.	0.3263 g	Hydrazinsulfat	verbrauchte	45.72	ccm
II.	0.2003 „	„	„	28.25	„
III.	0.2625 „	„	„	36.87	„
IV.	0.2131 „	„	„	30.13	„
V.	0.2175 „	„	„	30.6	„
VI.	0.1727 „	„	„	24.43	„
VII.	0.1548 „	„	„	22.95	„

Um auch nach den anderen Gesichtspunkten die Richtigkeit der Gleichung festzustellen, versuchte ich darauf, die entwickelte Stickstoffmenge zu bestimmen, und benutzte dazu denselben Apparat, wie bei Methode I, indem das Kölbchen nun die schwefelsaure Lösung des Hydrazinsulfats enthielt, während festes Kaliumpermanganat sich im Gläschen *C* befand. Es zeigte sich indessen sogleich, dafs die Bestimmungen zu hoch und nicht konstant wurden. Ich nahm an, dafs es von einer schwachen Sauerstoffentwickelung herrührte, die von der Einwirkung der schwachen, heifsen Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat verursacht wurde. Um mich davon zu überzeugen, machte ich einen Versuch ohne Hydrazinsulfat nur mit schwacher Schwefelsäure im Kölbchen, und nach dem Auskochen und dem Hineinwerfen von Kaliumpermanganat zeigte sich auch eine schwache Gasentwickelung; das entwickelte Gas war Sauerstoff. Wenn die Stickstoffmenge bestimmt werden sollte, so mufste also der Sauerstoff erst absorbiert werden. Dieses wurde mittelst Buntes Bürette auf folgende Weise (Fig. 4) ausgeführt: Im Kölbchen befindet sich Hydrazinsulfat in der schwachen Säure (10%) gelöst, und während des

Kochens steht der Hahn *H* in der Stellung *I*. Die ganze Bürette ist mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt und der Hahn *K* steht offen, indem die untere Spitze der Bürette ins Wasser taucht. Ist die Luft ausgetrieben, so wird der Hahn *H* schnell in die Stellung *II* umgedreht und die Substanz hineingeworfen. Der sauerstoffhaltige Stickstoff kann dann nach Verlauf des Prozesses in der Bürette mit sauerstoffabsorbierender Flüssigkeit behandelt und der Stickstoff wie gewöhnlich bestimmt werden.

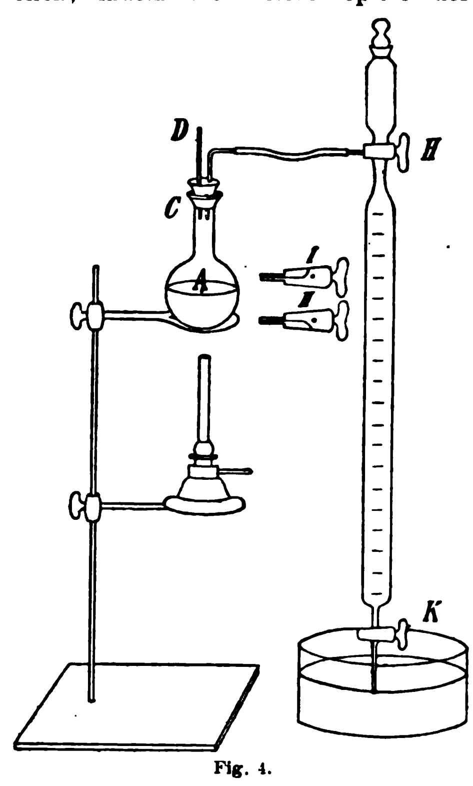


Fig. 4.

Nach der Gleichung B berechnet, sollte sich 12.67% Stickstoff entwickeln. Ich fand:

I	II
12.79% N	12.67% N

I. 0.5155 g Hydrazinsulfat gab 57.8 ccm N bei 18° und 751 mm, oder 52.48 ccm N bei 0° und 760 mm.

II. 0.4300 g Hydrazinsulfat gab 47.8 ccm N bei 19.8° und 757.5 mm, oder 43.4 ccm N bei 0° und 760 mm.

Endlich blieb noch die Bestimmung der Ammoniakmenge in der oxydierten Lösung, was ich auf die gewöhnliche Weise durch Destillation mit Natronlauge, Auffangen des Destillates in 1/20 normaler Schwefelsäure und Zurücktitrieren mit 1/20 normaler Natronlauge ausführte. Zwei solche Analysen ergaben folgende Resultate, als Prozent-Stickstoff der nach B berechneten Menge Ammoniak berechnet:

	I	II
Berechnet:	8.87 % N	8.87 % N
Gefunden:	8.88 % N	8.95 % N

Stellen wir nun die Resultate zusammen, indem wir die Mittelwerte der Analysen anführen, so fordert Gleichung B

	Nach dem bei der Titration verbrauchten Sauerstoff	Freien Stickstoff	Als Ammoniak
	21.54 % N	12.67 % N	8.87 % N
Ich fand:	21.54 % N	12.73 % N	8.93 % N

Aus obigen Versuchen geht also hervor, dafs das Reduktionsvermögen des Hydrazins in passend schwefelsaurer Lösung (6—12%) konstant ist, und dafs die Gleichung

$$17N_2H_4 + 13\,O = 13H_2O + 14NH_3 + 10N_2$$

trotz ihrer wenig ansprechenden Form doch eine völlig zuverlässige Grundlage für eine Titration bildet.

Als eine Probe der Verwendbarkeit der beiden Methoden will ich nur noch ein paar Analysen des Hydrazincadmiumsulfats, $(N_2H_4)_2H_2SO_4 . CdSO_4$, angeben. Das Salz enthält 15.14% N; ich fand:

Nach Methode I	Nach Methode II
15.23% N.	15.24% N (Mittelwert von zwei Analysen).

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Juni 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1893.

Über die quantitative Trennung von Jod, Brom und Chlor, sowie im besonderen über die Bestimmung des Broms in natürlichen Salzsoolen und Mutterlaugen.

Von

P. Jannasch und K. Aschoff.

Mit einer Figur im Text.

Die quantitative Abscheidung und Austreibung des Broms neben Chlor durch Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung[1] nehmen wir jetzt, gestützt auf zahlreiche Beobachtungen und Erfahrungen, unter den im folgenden beschriebenen, verbesserten Bedingungen vor.

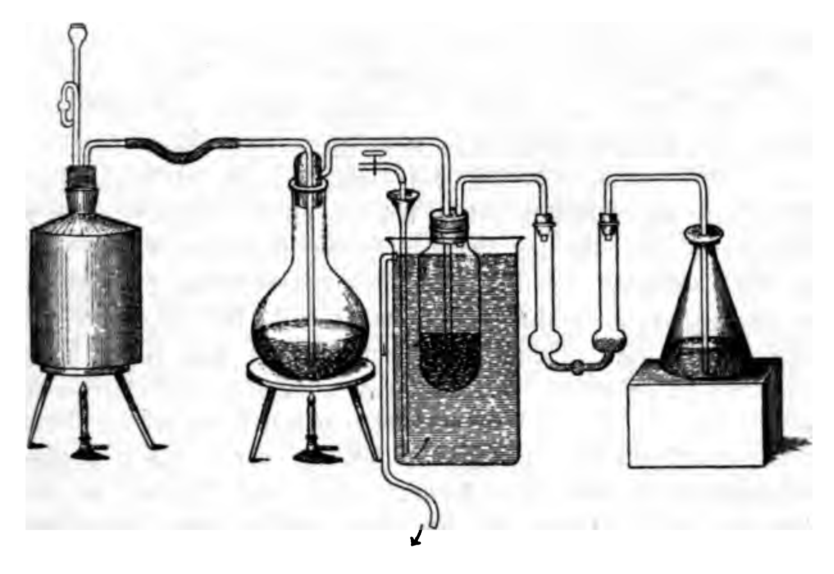
Zunächst zeigte sich bei dieser Trennung die Notwendigkeit, ziemlich konzentrierte Flüssigkeiten anzuwenden, da bei einer zu grofsen Verdünnung die Zersetzung nur langsam und unvollständig von statten geht. Ein vermehrter Zusatz von Essigsäure begünstigte ebenfalls den Verlauf der Reaktion. Ferner erwies es sich als am sichersten, die Destillation in einem Dampfstrome auszuführen (ein blofses direktes Abdestillieren genügte nicht immer) und dieselbe nach dem Verschwinden der zuerst auftretenden Bromdämpfe noch länger fortzusetzen, da die völlige Austreibung geringer, in Flüssigkeiten gelöster Brommengen trotz der grofsen Flüchtigkeit dieses Halogens immerhin geraume Zeit beansprucht. Eine Hauptbedingung des guten Gelingens ist endlich in der Verwendung einer ganz reinen, von Beimengungen völlig freien Essigsäure zu suchen, wie im allgemeinen in dem ausschliefslichen Gebrauch vollkommen reiner Reagentien, da ja schon ein geringer Chlorgehalt bei der Menge der anzuwendenden Zusätze einen gröfseren Fehler verursachen würde.

Als Vorlage bedienen wir uns gegenwärtig, weil bei mehreren Destillationen die früher hierzu benutzten Flaschen infolge der starken Abkühlung häufig zersprangen, eines birnförmigen, dünn-

---

[1] Conf. unsere früheren Arbeiten *diese Zeitschr.* 1, 144 u. 245.

wandigen Glasgefäfses von ca. 550 ccm Inhalt, welches sich in jeder Hinsicht bewährt hat. Aufserdem schalten wir noch zwischen das Hauptabsorptionsgefäfs und den am Ende befindlichen Erlenmeyer-Kolben ein Péligot-*U*-Rohr ein, in welchem sich ebenfalls 20 ccm der alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung befinden, während der Erlenmeyer selbst nur mit etwas verdünnter Natronlauge, der man einige Kubikcentimeter Ammoniak zusetzt, versehen wird. Jedes Entweichen von Brom im Schlufsgefäfs mufste sich so durch Auftreten von Bromammonium-Dämpfen sofort erkennen lassen, was wir bei einem normalen Gange der Destillation übrigens niemals beobachteten. Der Inhalt dieses Erlenmnyer-Kolbens wurde mit dem Inhalt der übrigen Vorlagen erst nach Zersetzung von dessen überschüssigem



Wasserstoffsuperoxyd durch genügendes Eindampfen vereinigt, um etwa gebildetes unterbromigsaures Natron vor der Fällung mit Silberlösung in Natriumbromid überzuführen, eine wohl kaum nötige Vorsichtsmafsregel.

Die allergenauesten Resultate gab uns das nachstehende Mischungsverhältnis: Je 0.25 g Kaliumbromid und Natriumchlorid, gelöst in 50 ccm Wasser, verdünnt mit 60 ccm 30%iger Essigsäure, darauf versetzt mit einer gesättigten Lösung von 1 g Kaliumpermanganat und schliefslich im Dampfstrome mindestens eine Stunde gekocht.

Obenstehend eine Skizze des von uns benutzten Apparates.

Feststellung der praktischen Brauchbarkeit unserer Halogen-Trennungsmethode, speziell zur direkten quantitativen Bestimmung des Bromgehaltes natürlicher Salzsoolen etc.

Obige Wässer, sowie im besonderen die bei der Salzgewinnung restierenden Mutterlaugen enthalten zum Teil bedeutende Mengen Chlorcalcium. Eine direkte Bestimmung des Broms nach der von Berglund[1] angegebenen Brommethode ist daher hier ohne vorherige Entfernung der Calciumverbindung unmöglich, da das neben Kaliumpermanganat zur Verwendung kommende saure schwefelsaure Kalium sofort umgesetzt werden würde. Aus gleicher Ursache kann im vorliegenden Falle die von White vorgeschlagene und neuerdings von Schierholz[2] geprüfte Modifikation nicht in Anwendung gebracht werden, denn dieselben nehmen zur Isolierung des Broms an Stelle des Monokaliumsulfats Aluminiumsulfat.

Aber die von uns gewählte Essigsäure mufste auch bei Mutterlaugen und anderen natürlichen Bromsalzlösungen ihren Zweck erfüllen. Wir stellten also zunächst einen Versuch mit Kreuznacher Mutterlauge an, erhielten jedoch bei den ersten Analysen etwas zu hohe Werte, bis wir den Versuch in der folgenden Weise modifizierten. Offenbar lagen vor allem zu konzentrierte Flüssigkeiten vor (die Kreuznacher Mutterlauge enthält z. B. 30% feste Bestandteile). Durch eine richtige Verdünnung konnte man sicher hoffen, zum Ziele zu gelangen. Wir verdünnten daher zuerst 50 ccm der Mutterlauge mit 25 ccm Wasser, gaben sodann 5 ccm starke Natronlauge, darauf 60 ccm Essigsäure (30%ig), sowie 1.5 g Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung hinzu und führten nun die Abdestillation des Broms in der oben beschriebenen Weise aus. Auf den minimalen Jodgehalt der Lauge wurde hierbei keine Rücksicht genommen.

Analysen-Resultat. — Spez. Gew. der Lauge = 1.3095. — 50 ccm Lauge gaben = 0.9541 g AgBr = 0.4680 $MgBr_2$ = 0.714%.

I.		II.	
$MgBr_2$-Gehalt der Kreuznacher Mutterlauge nach früheren Bestimmungen:		$MgBr_2$-Gehalt nach unserer Methode	= 0.714%.
Bunsen	= 0.532%;	Mehrere gesondert nach indirekten Methoden von uns ausgeführte Bestimmungen ergaben im Durchschnitt	= 0.640%. —
Polstorf (1852)	= 0.688 „		
Mohr (1854)	= 0.767 „		
Fehling	= 0.615 „		
H. Aschoff (1878)	= 0.765 „		

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* 18, 443. — [2] *Monatshefte d. Chem.* 13, 1.

Wir wandten uns nunmehr zu Bestimmungen des Bromgehaltes mehrerer anderer Mutterlaugen und verfuhren dabei immer in der Weise, dafs wir, falls das spez. Gew. der Flüssigkeiten ein sehr hohes war, dieselben mindestens bis zu einem spez. Gew. 1.20 verdünnten und jedesmal vor dem Zusatze der Essigsäure 5—10 ccm Natronlauge zufügten. Versuche, die Essigsäure durch Natrium-Acetat zu ersetzen, gaben wir auf, da dieses käufliche Präparat häufig die Resultate beeinträchtigte, also aus nicht genügend reiner Essigsäure hergestellt war.

Mutterlauge aus Dürkheim in der Rheinpfalz.

Diese Mutterlauge bildete eine schwach gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.228. Sie hinterliefs beim Eindampfen 26.39% festen, erhebliche Mengen von Calciumchlorid enthaltenden Rückstand, so dafs also eine ziemlich stark eingedampfte Lauge vorlag. Die Analyse wurde unter Beachtung des angegebenen Verdünnungsgrades ausgeführt. Zur Kontrolle bestimmten wir hier, wie auch bei der folgenden Analyse, den Bromgehalt unter sorgfältigster Einhaltung aller möglichen Vorsichtsmafsregeln nach der von Fehling angegebenen, sehr viel Zeit beanspruchenden Methode.

Resultate. — Direkte Bestimmung: 50 ccm Mutterlauge gaben 0.1732 g $AgBr$ = 0.08435 $MgBr_2$ = 0.1374%.

Indirekte Methode: Das aus 25 ccm der Lauge erhaltene Silberchloridbromid verlor im Chlorstrome = 0.0204 g, entsprechend 0.0861 g $AgBr$ = 0.0421 g $MgBr_2$ = 0.1371%.

Zusammenstellung.

1. Eine frühere Bestimmung aus dem Bunsenschen Laboratorium ergab = 0.1680% $MgBr_2$;
2. die indirekte Methode lieferte = 0.1371 „ „
3. unsere Destillationsmethode = 0.1374 „ „

Mutterlauge aus Bad Nauheim.

Dieselbe erhielten wir durch die gütige Vermittelung des Herrn Bergrat Weiss in Nauheim. Die Lauge bildete eine ziemlich stark gefärbte ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.351. Es lag somit ein sehr stark eingedicktes Präparat vor.

Resultate.

Direkte Bestimmung = 0.1800% $MgBr_2$;
indirekte Methode = 0.2013 „ „

Wie wir richtig voraussetzten, hat sich unsere direkte Halogentrennungsmethode auch für die speziellen Aufgaben der Wasser-

analyse ausgezeichnet bewährt. Gerade bei Gegenwart gröfserei resp. relativ gröfserer Mengen von Chlorverbindungen scheint di Austreibung des Broms sogar schneller und glatter zu gehen, al bei nur geringem gleichzeitigen Chloridgehalte.

Anhang.

Über die quantitative Bestimmung der Blausäure durch Destillation.

Dieselben.

Im Anschlufs an die vorstehende Untersuchung möchten w noch an dieser Stelle darauf hingewiesen haben, dafs man unsere zur Halogentrennung konstruierten Destillationsapparat auch zu quantitativen Bestimmung der Blausäure mit dem gröfsten Vorte verwenden kann, indem sich aus mit einigen Tropfen Schwefelsäu angesäuerten Flüssigkeiten die Cyanwasserstoffsäure leicht dur Destillation mittelst eines Dampfstromes austreiben und in verdünnt Natronlauge vollständig absorbieren läfst, aus welcher man spät die Säure als Silbercyanid fällt und den Niederschlag in eine Asbestfilter zur Wägung bringt. Eine solche Isolierung und se genaue quantitative Wägung der Blausäure ist vielleicht in to kologischen Fällen von Bedeutung. Wir führten eine derartige B stimmung der Blausäure in einem mit Kaliumcyanid vergifteten Bie aus. Demselben waren 0.2 g eines 95%igen Präparates zugeset Die Hälfte der vorhandenen Flüssigkeit lieferte bei der Destillati 0.1960 g AgCy oder 0.3920 g für die ganze Menge, entspreche 0.1900 g KCy, ein Resultat, was die grofse Genauigkeit der Metho verbürgt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1893.

Ein krystallinisches wolframsaures Chromoxyd.

Von

Edgar F. Smith und Herman L. Dieck.

Zweifach chromsaures Kali wurde zu einem äquivalenten Gewicht von Wolframsäure gegeben und die Mischung erhitzt; die Masse schmolz zusammen und wurde so lange in diesem Zustande erhalten, bis die Gasentwickelung aufhörte. Der eingehaltene Wärmegrad war niemals höher, als zum Flüssighalten der Mischung nötig war. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze so lange mit Wasser behandelt, bis letzteres nichts mehr aufnahm. Zum Auswaschen wurden sodann Natronlauge und Ammoniakwasser verwendet und diese zuletzt durch reines destilliertes Wasser ersetzt. Die gründlich ausgewaschene Substanz wurde sorgfältig bei 100° getrocknet. Dieselbe hatte eine dunkelbraune Farbe und ergab bei der Prüfung unter dem Mikroskop die Gegenwart von nadelförmigen, braungefärbten Krystallen von orthorhombischer Form; neben ihnen traten grüngefärbte Krystalle auf, welche allem Anschein nach demselben Krystallsystem angehörten.

Das Krystallgemenge wurde der Einwirkung von Königswasser eine Stunde lang ausgesetzt, hierauf filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Eine Untersuchung des braunen Rückstandes ergab, dafs die grünen Krystalle aufgelöst und die braungefärbten allein zurückgeblieben waren. Demnach hatte die Säure die letzteren nicht angegriffen.

Zwei abgewogene Portionen der gemischten Krystalle wurden mit Königswasser behandelt, die sauren Lösungen verdampft, die Rückstände in Wasser aufgelöst und die wässerigen Lösungen mit Ammoniak behandelt. Es schlug sich dabei Chromoxyd nieder. Beim ersten Versuche betrug die erhitzte Oxydmenge 2,89% und beim zweiten 2.92% der ursprünglichen Mischung.

Eine genügende Menge reiner brauner Krystalle wurde zum Zweck der Analyse dargestellt und ihre Zersetzung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel herbeizuführen gesucht. Mehrere Versuche dieser Art ergaben jedoch, dafs dieses Verfahren nur wenig Aussicht auf eine zufriedenstellende Analyse verhiefs. Digerieren mit Flufssäure gab ebenfalls ein unbefriedigendes Resultat, da die Säure das Material nicht vollständig zu zersetzen im stande war.

Wir erhitzten daher Teile der Substanz im Wasserstoffstrome, oxydierten den Rückstand vermittelst Königswasser, verdampften

zur Trockne und behandelten den Rückstand mit Ammoniakwasser. Dabei wurden bedeutende Mengen von Wolfram entfernt; ein grofser Teil blieb jedoch mit Chrom vereinigt, so dafs eine Trennung von letzterem fast unmöglich erschien. Die Mischung von Wolfram- und Chromoxyden wurde daher zum zweiten Male im Wasserstoffstrom erhitzt und wiederum mit Königswasser behandelt. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis kein Wolfram mehr ausgezogen werden konnte. Als Summe der verschiedenen Teile von Wolframsäure ergab sich 88.37% WO_3. Das vordem mit dieser Quantität Wolframsäure gemengte Chromoxyd ergab nach sorgfältiger Reinigung 11.75%. Da sich diese Methode als langwierig und zeitraubend erwies, entschlossen wir uns, das Zusammenschmelzen des braungefärbten Materials mit einer Mischung von reinem kohlensauren Natron und salpetersaurem Kali zu versuchen, zumal wir uns vorher überzeugt hatten, dafs das Produkt keines der Alkalimetalle enthielt.

Die Schmelze wurde mit Wasser behandelt, mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Wolframsäure schied sich aus. Der Rückstand wurde mit Säure befeuchtet, wiederum eingedampft und mit Säure digeriert. Derselbe hinterliefs reine Wolframsäure, welche abfiltriert, gewaschen und gewogen wurde. Sie betrug 88.08%. Das in dem Filtrate vorhandene Chromoxyd betrug nach der Fällung und Reinigung 12.10%. Beim Wiederholen dieses Verfahrens mit frischen Teilen der Substanz erhielten wir Resultate, welche mit den eben angeführten übereinstimmten, so dafs wir überzeugt sind, dafs dieselben die wahre Zusammensetzung der braunen Krystalle angeben. Indem wir das Mittel der Prozentzahlen beider, obiger Analysen für unsere Berechnung annehmen, ergiebt sich als wahrscheinlichste Formel: $1Cr_2O_3; 5WO_3$ oder $Cr_2O_3.5WO_3$.

	Berechnete %	Gefundene %
WO_3	88.40	88.37—88.08
Cr_2O_3	11.59	11.75—12.10

Die bis jetzt dargestellten Salze von Wolframsäure und Chromoxyd[1] sind sämtlich wasserhaltig und durch doppelte Zersetzung auf feuchtem Wege erhalten worden. Das Salz, welches wir beschrieben haben, ist, soweit uns bekannt, das erste seiner Art.

Universität von Pennsylvanien, den 15. Juni 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1893.

[1] *Fremys Encyclopédie chimique*, Tome III. 166.

Über hexametaphosphorsaure Salze.

Von

HUGO LÜDERT.

Die vielen Verschiedenheiten, welche sich in der Entstehungsweise und den Eigenschaften derjenigen Säuren zeigen, welche man alle als Phosphorsäuren bezeichnet, haben schon früh zu einer Scheidung der einzelnen Abarten in drei Klassen von Säuren geführt, denen man die Namen „gewöhnliche oder Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure" beigelegt hat. Als Erklärung für den Unterschied, welcher unter diesen drei Säuren besteht, führte GRAHAM[1] zuerst den Umstand an, dafs das Anhydrid der Phosphorsäure im stande sei, sich mit einem, zwei oder drei Molekülen Wasser zu verbinden und dementsprechend drei Reihen von Salzen zu bilden. So entstand die für diese drei Säurearten bekannte Reihe:

$$\left.\begin{array}{lll} P_2O_5 + 3H_2O = H_6P_2O_8 = 2H_3PO_4 & \text{Ortho-} \\ P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7 & \text{Pyro-} \\ P_2O_5 + H_2O = H_2P_2O_6 = 2HPO_3 & \text{Meta-} \end{array}\right\} \text{phosphorsäure.}$$

In dieser Erklärung sahen FLEITMANN und HENNEBERG[2] nur die Bestätigung einer Thatsache, vermochten jedoch eine Begründung für die Verschiedenheiten der einzelnen Phosphorsäuren in ihr nicht zu finden. Vielmehr gelangten sie zu dem Schlusse, die merkwürdige Erscheinung durch die Annahme einer „mehratomigen Phosphorsäure" zu erklären und stellten der GRAHAMschen Reihe eine zweite gegenüber, in der sie als Ausgangspunkt für alle Säuren eine gleiche Menge Basis annahmen:

$$\text{I. } 6H_2O + 2P_2O_5 = H_{12}P_4O_{16} = 4H_3PO_4.$$
$$\text{II. } 6H_2O + 3P_2O_5 = H_{12}P_6O_{21} = 3H_4P_2O_7.$$
$$\text{III. } 6H_2O + 4P_2O_5 = H_{12}P_8O_{26} = 2H_6P_4O_{13}.$$
$$\text{IV. } 6H_2O + 5P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31}.$$
$$\text{V. } 6H_2O + 6P_2O_5 = H_{12}P_{12}O_{36} = 12HPO_3.$$

Die Formel $6H_2O + 2P_2O_5$ würde die Zusammensetzung der Orthophosphorsäure, die Formel $6H_2O + 3P_2O_5$ diejenige der Pyro-

[1] *Pogg. Ann.* **32**, 23. — [2] *Lieb. Ann.* **65**, 304.

phosphorsäure und die Formel $6H_2O + 6P_2O_5$ endlich die der Meta phosphorsäure ausdrücken. Was nun die in dieser Reihe neu auf tretenden Glieder III und IV betrifft, so ist es FLEITMANN un HENNEBERG gelungen, die Existenz derselben durch die Darstellun ihrer Salze zu beweisen und die etwaige Annahme, diese Salz könnten Doppelsalze oder Mischungen aus pyro- und metaphospho sauren Salzen sein, aufser Zweifel zu stellen.[1] Auch die Behauptun GERHARDTS,[2] diese Salze seien Pyrophosphate einer neuen Ordnun wurde durch die Arbeiten von UELSMANN[3] widerlegt, welcher d Salze rein darstellte und analysierte. In neuerer Zeit sind fern Salze von der Formel $M_6P_4O_{13}$ und $M_{12}P_{10}O_{31}$ von KRAUT und UEL MANN dargestellt worden und mit dem Namen Tetra- und Dek phosphate belegt worden. Auch ich werde in dem experimentell Teile dieser Arbeit auf Verbindungen der ersten Zusammensetzu zurückkommen.

Die gewöhnliche Phosphorsäure ist ihrer Zusammensetzung $H_3P($ zufolge im stande, als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen : bilden; die Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ als zweibasische Säure bild zwei solcher Reihen, und die Zahl der dadurch möglichen phospho sauren Salze erreichte somit schon eine sehr hohe Zahl. Wei demgegenüber die Metaphosphorsäure als einbasische Säure auf d ersten Blick als die einfachste von den dreien erschien, so ist gera sie es, welche durch ihre höchst merkwürdigen Eigenschaften sch von jeher die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat. Sie ist nämli im stande, eine sehr grofse Anzahl von Salzen zu bilden, welc alle dieselbe Zusammensetzung haben, ihren chemischen und phy kalischen Eigenschaften nach aber grundverschieden sind. In all diesen Salzen ist das Verhältnis von Base zu Säure 1 : 1, und ihnen allen bringt die freie Säure Eiweifs zum Gerinnen, ein Bewe dafs Metaphosphorsäure vorliegt. Dabei zeigen sie aber in ihre physikalischen und chemischen Verhalten, sowie in ihrer Entstehung weise so abnorme Verschiedenheiten, dafs ihnen unmöglich diesel Säure zu Grunde liegen kann.

Das Verlangen, für dieses verschiedene Verhalten der Met phosphorsäure eine Erklärung zu finden, hat bald zu sehr ei gehenden und wertvollen Arbeiten über diesen Gegenstand gefüh und es sind namentlich THOMAS GRAHAM,[4] MADRELL[5] und HEINRI

---

[1] *Lieb. Ann.* **65**, S. 304. — [2] *Compt. rend. des travaux de chimie.* [1849] 1
[3] *Lieb. Ann.* **118**, 99. — [4] *Pogg. Ann.* **82**, 33. — [5] *Lieb. Ann.* **61**, 53.

Rose,[1] sowie besonders Fleitmann und Henneberg,[2] welche Klarheit in diese Angelegenheit gebracht haben. Alle Genannten sind darin einig, den Grund für die Bildung von verschiedenen Modifikationen in dem Vorgange der Polymerie zu suchen, der ja auch schon bei der Cyansäure und anderen organischen Verbindungen zur Erklärung ähnlicher Erscheinungen gedient hatte. Es war namentlich Fleitmann,[3] welcher nach dem Vorgange der Einordnung der verschiedenen Phosphorsäuren in einem festen Rahmen nun auch für die Modifikationen der Metaphosphorsäure die folgende Reihe aufstellte:

$H_2O + P_2O_5 = H_2P_2O_6 = 2HPO_3$ = Monometaphosphorsäure
$2H_2O + 2P_2O_5 = H_4P_4O_{12} = 2H_2P_2O_6$ = Dimeta „
$3H_2O + 3P_2O_5 = H_6P_6O_{18} = 2H_3P_3O_9$ = Trimeta „
$4H_2O + 4P_2O_5 = H_8P_8O_{24} = 2H_4P_4O_{12}$ = Tetrameta „
$5H_2O + 5P_2O_5 = H_{10}P_{10}O_{30} = 2H_5P_5O_{15}$.
$6H_2O + 6P_2O_5 = H_{12}P_{12}O_{36} = 2H_6P_6O_{18}$ = Hexameta „

Indem er von der Einheit ausging, nahm er die erste Modifikation als eine Verbindung von $1H_2O + 1P_2O_5 = H_2P_2O_6 = \mathbf{2HPO_3}$ an. Zugleich mit der Aufstellung dieser Reihe führte Fleitmann eine neue Benennung der Säuren ein, indem er, unter Zugrundelegung der gleichen Sättigungskapazität für alle, den Namen Metaphosphorsäure auch für alle beibehielt, mit dem griechischen Zahlwort als Vorsilbe aber das entsprechende Vielfache der Säure bezeichnete.

Als Beweismittel für die Existenz dieser Säuren dienen, wie bereits erwähnt, die Arbeiten von Rose, Fleitmann und Madrell, und es seien nun einige Angaben über die Darstellungsweise und die Eigenschaften der Salze der einzelnen Säuren und die daraus hervorgehenden Unterschiede erwähnt.

Schon Graham[4] hatte beobachtet, daſs bei dem allmähligen Erhitzen des Natriummonophosphates sich drei verschiedene Produkte bilden. Denselben Erfolg erzielt man nach Rose und Fleitmann und Henneberg durch Erhitzen des phosphorsauren Natrium-Ammoniums (Phosphorsalz). Zuerst werden beim Erwärmen desselben Ammoniak und Wasser frei, und es entsteht eine trockene, weiſse Salzmasse von stark saurer Reaktion (saures Natriumpyrophosphat):

$$2NaNH_4HPO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Dann entweicht bei weiterem Erhitzen alles Wasser, und die saure Reaktion verschwindet. Wenn man in diesem Zustande die Schmelze mit Wasser auslaugt, so bleibt ein Teil derselben ungelöst — die

[1] *Pogg. Ann.* **76**, 1. — [2] *Lieb. Ann.* **65**, 304.
[3] *Pogg. Ann.* **78**, 233 u. 338. — [4] *Pogg. Ann.* **32**, 56.

erste oder **unlösliche** Abart —, während der Rest in Lösung g
— die zweite oder **lösliche** Abart. Läfst man jedoch die Hi
ohne Unterbrechung einwirken, bis das vollständig geschmolzene S
eine klare, durchsichtige Masse bildet, und kühlt diese schnell
kaltem Wasser ab, so erhält man die dritte oder **glasige** Ab
welche nach ihrem ersten Beobachter allgemein den Namen GRAH
sches Salz erhalten hat. Der letzte Vorgang läfst sich, wenn r
vom Krystallwasser absieht, durch folgende Formel ausdrücken:

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O.$$

Es ist also metaphosphorsaures Natrium entstanden, und
diese Abart, so enthalten auch die lösliche und die unlösliche Al
eine besondere Modifikation der Metaphosphorsäure.

Betrachten wir zunächst die unlösliche Abart, so finden wir
ihr diejenige Säure, welche den ersten Platz in der FLEITMANNSC
Reihe einnimmt, die Monometaphosphorsäure. Löst man näm
das Salz, welches durch Schmelzen von Phosphorsalz in der e
beschriebenen Weise erhalten wird, in Essigsäure und fügt e
Lösung von Silbernitrat hinzu, so erhält man das Silbersalz
Monometaphosphorsäure.[1] Auf andere Weise entstehen ihre All
salze nach FLEITMANN,[2] wenn die entsprechenden Basen mit Phospl
säure in gleichen Äquivalenten geglüht werden. Derselbe versu
vergebens, aus ihren Alkalisalzen Doppelsalze darzustellen, und sch
aus der absoluten Unfähigkeit, solche zu bilden, auf die einfachst n

liche Zusammensetzung HPO_3. Ihre Konstitutionsformel wäre P

Salze der Dimetaphosphorsäure wurden zuerst von MADRE
und zwar durch Erhitzen und Abdampfen von überschüss
Phosphorsäure mit den Lösungen verschiedener Metallsalze
ca. 316°, dargestellt. Nach einer neuen Arbeit von GLATZEL[4] ist
noch vorteilhafter, nur einen geringen Überschufs von Phosphors
(ca. 1% mehr als die berechnete Menge) anzuwenden, da dann
Temperatur unbeschadet der guten Ausbeute auf 400° steigen k
Die auf diese Weise erzielten Salze bilden amorphe Pulver, di
Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind und nur von kon
trierter Schwefelsäure angegriffen werden. Um aus diesen unlöslic
Salzen zunächst lösliche und dann Doppelsalze darstellen zu kön

[1] *Lieb. Ann.* **61**, 53. — [2] *Pogg. Ann.* **78**, 360 u. 362.
[3] *Lieb. Ann.* **61**, 53.
[4] Inaug.-Dissert. von ALWIN GLATZEL. Würzburg 1880.

erhielt FLEITMANN lösliche Alkalisalze durch Zersetzung mit Schwefelalkalien, und aus diesen entstanden durch Umsetzung mit Metalloxyden die betreffenden Metallsalze. Diese Salze zeigten zum Unterschied von den früheren pulverigen und wasserfreien Salzen krystallinische Beschaffenheit und waren wasserhaltig. Man könnte nun annehmen, daſs bei der Zersetzung mit Schwefelalkalien eine Veränderung der Säure der betreffenden Metaphosphate stattgefunden hätte. Daſs dies jedoch nicht der Fall ist, geht daraus hervor, daſs die wasserhaltigen Salze durch gelindes Glühen wieder in dieselben wasserfreien übergeführt wurden. Bei der Darstellung von Doppelsalzen aus den löslichen, wasserhaltigen Salzen fand FLEITMANN, daſs sich immer nur ein Äquivalent einer Basis mit einem Äquivalent einer anderen vereinigt, und wies somit nach, daſs der Säure die Molekularformel $H_2P_2O_6$ zukäme und daſs sie mit Recht den Namen Dimetaphosphorsäure verdiene. Seine Annahme jedoch, daſs die Bildung ihrer Salze stets an die Gegenwart bestimmter Metalloxyde, nämlich derjenigen von Cu, Zn und Mn geknüpft sei, wurde durch die Arbeit GLATZELS entkräftet, welcher zeigte, daſs fast alle Metalloxyde unter den erforderlichen Bedingungen Dimetaphospate liefern. Ihre Konstitutionsformel leitet sich aus derjenigen des Phosphorsäureanhydrids ab, indem ein Sauerstoff durch zwei Hydroxyle ersetzt wird:

$$P_2O_5 = PO_2 - O - PO_2$$
$$PO_2 - O - PO <\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \mathbf{H_2P_2O_6}.$$

Die dritte Modifikation der Metaphosphorsäure, die Trimetaphosphorsäure, findet sich in dem durch Schmelzen von Phosphorsalz erhaltenen Salze, das oben als zweite oder lösliche Abart bezeichnet wurde. Unterbricht man nämlich das Erhitzen des phosphorsauren Natrium-Ammoniums in dem Augenblicke, wo die saure Reaktion aufhört, und läſst die Lösung des auf diese Weise gewonnenen Salzes verdunsten, so scheiden sich Krystalle aus, welche aus trimetaphosphorsaurem Natrium bestehen. Durch Umsetzung dieses Salzes mit Metallsalzen stellten FLEITMANN und HENNEBERG[1] eine ganze Reihe von löslichen, krystallisierten Salzen dar, welche sich in ihren Krystallformen wesentlich von denen der dimetaphosphorsauren Salze unterschieden. Die Zahl der Trimetaphosphate wurde später noch von LINDBOM[2] erweitert.

---

[1] *Lieb. Ann.* **65**, 304. — [2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8**, 122.

Die Säure läfst sich aus den trimetaphosphorsauren Salzen des Silbers und Bleis durch Schwefelwasserstoff frei machen und zeigt die Eigenschaften der Metaphosphorsäure, indem sie Eiweifs gerinnen macht. Auch aus den anderen Salzen wird sie durch Essigsäure in Freiheit gesetzt und giebt dieselbe Reaktion. Lösliche Doppelsalze bildet das Natriumsalz mit Lösungen von Ba-, Ca- und Sr-Salzen, und zwar kommen auf ein Molekül Na_2O zwei Moleküle BaO, bezw. CaO und SrO, ein Umstand, der die dreibasische Natur der Trimetaphosphorsäure zur Genüge beweist. Sie verdient also mit Recht die Formel $H_3P_3O_9$ und ihren Namen. Ihre Konstitutionsformel leitet sich aus derjenigen der Dimetaphosphorsäure ab, indem in dieser Formel die einwertige Gruppe $PO(OH)_2$ an Stelle eines Hydroxylwasserstoffs tritt:

$$PO_2 - O - PO <^{OH}_{OH} = \text{Dimetaphosphorsäure}$$

$$PO_2 - O - PO <^{OH}_{O} \left(PO <^{OH}_{OH}\right) = H_3P_3O_9.$$

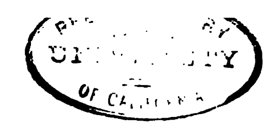
Ähnlich der Darstellung des Dimetaphosphate erzeugte FLEITMANN[1] zuerst das Bleisalz der Tetrametaphosphorsäure durch Abdampfen und Erhitzen von Bleioxyd mit einem Überschufs von Phosphorsäure. GLATZEL,[2] welcher später diese Darstellung, wie die der Dimetaphosphate wiederholte, schlägt vor, keinen zu grofsen Überschufs an Phosphorsäure anzuwenden, sondern wiederum nur etwa 1% über die berechnete Menge, ferner bei so hoher Temperatur zu arbeiten, dafs die Metaphosphate schmelzen, und schliefslich die Abkühlung möglichst langsam erfolgen zu lassen. Es gelang FLEITMANN nur, von dieser Modifikation die Salze von Pb, Bi und Cd darzustellen, und seine Versuche, mit Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien die Säure frei zu machen, hatten keinen vollständigen Erfolg. Aus seinen Erfahrungen, die er bei der Bearbeitung der Dimetaphosphate gemacht hatte, konnte er annehmen, hier keine Verbindung dieser Klasse vor sich zu haben. Er zog daher auch zuversichtlich den Schlufs, dafs er es hier mit einer polymeren Modifikation der Dimetaphosphorsäure zu thun habe, und nannte seine neue Säure Tetrametaphosphorsäure.

Seine Annahme wurde später durch die eingehende Arbeit GLATZELS[3] bestätigt. Demselben gelang es nämlich, bei Anwendung

[1] *Pogg. Ann.* 78, 338.

[2] Inaug.-Dissert. von ALWIN GLATZEL. Würzburg 1880.

[3] Inaug.-Dissert. von ALW. GLATZEL. Würzburg 1880.



der oben erwähnten Vorsichtsmafsregeln, erstens eine ganze Reihe tetrametaphosphorsaurer Salze darzustellen. Ferner erreichte er durch Behandeln seiner Salze mit viel Wasser und tagelangem Digerieren mit Schwefelalkalien die vollkommene Scheidung der Säure aus den unlöslichen Verbindungen und somit eine Darstellung löslicher Salze. Die so erhaltenen wasserhaltigen Salze zeigten zwar nur kleine Krystalle, die Säure in ihnen hatte sich jedoch durch die Umsetzung nicht verändert, denn sie liefsen sich nach der Vertreibung des Wassers durch gelindes Erhitzen oder durch Schmelzen und langsames Abkühlen wieder in die ursprüngliche krystallinische Form überführen, ein Beweis für die relativ grofse Beständigkeit dieser Säuren, die sich ja auch schon bei den Dimetaphosphaten zeigte. Durch Darstellung der Alkalidoppelsalze bewies endlich Glatzel zur Genüge die volle Berechtigung der Formel $H_4P_4O_{12}$ und des Namens Tetrametaphosphorsäure für diese neue Modifikation.

Ihre Konstitutionsformel leitet sich von derjenigen der Trimetaphosphorsäure ab, indem wieder ein Hydroxylwasserstoff durch die einwertige Gruppe $PO(OH)_2$ ersetzt wird:

Trimetaphosphorsäure.

$$PO_2-O-PO\begin{cases} OH \\ O-PO \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \end{cases}$$

$H_4P_4O_{12}$.

$$PO_2-O-PO\begin{cases} OPO \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ OPO \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \end{cases}$$

Dem fünften Gliede in der Reihe der Metaphosphorsäuren würde theoretisch die Formel $H_5P_5O_{15}$ und der Name Pentametaphosphorsäure zukommen. Über ihre Existenzfähigkeit ist jedoch noch nichts bekannt, und Salze ihrer Zusammensetzung sind noch nicht dargestellt worden.

Wenn man also von diesem nur in der Theorie möglichen Zwischengliede absieht, so ist das Endglied der Fleitmannschen Reihe die Hexametaphosphorsäure diejenige, welche schon in ihrem Natriumsalz am längsten bekannt ist, aber deren Kenntnis wohl noch am wenigsten aufgeklärt ist. Ihr Natriumsalz bildet nämlich die schon mehrfach erwähnte dritte oder glasige Abart, die zuerst von Graham[1] erhalten wurde, als er NaH_2PO_4 erhitzte, bis es eine klare, geschmolzene Masse bildete, und es erhielt nach ihm, wie schon erwähnt, den Namen Grahamsches Salz. Auch berichtet er von einem Ba-, Ag- und Ca-Salz, die er aus der Lösung des Natriumsalzes durch Umsetzung mit den betreffenden Salzen erhalten hatte,

---

[1] *Pogg. Ann.* **32**, 64.

ohne jedoch durch Analysen auf die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Salze und die Natur ihrer Säure einzugehen. Später macht ROSE[1] ebenfalls von einer gröfseren Reihe von Niederschlägen Mitteilung, die er aus der Lösung des GRAHAMschen Salzes mit Lösungen verschiedener Metallsalze erhalten, bleibt aber auch weitere Untersuchungen über ihre Zusammensetzung und die Zusammengehörigkeit dieser Verbindungen schuldig. Er untersuchte nur das Silbersalz und fand eine Zusammensetzung, die gar nicht derjenigen eines Metaphosphates entsprach. Ähnliche Fehlresultate die ich später bei der Untersuchung des Silbersalzes erhielt, lassen darauf schliefsen, dafs sich das betreffende Salz durch Mangel an Vorsichtsmafsregeln zum Teil zersetzt hatte. Seine Ansicht über diese Klasse von Verbindungen fafst er am Schlusse seiner Betrachtungen in folgenden Worten zusammen:[2]

„Ob die anderen Salze von ölartiger Beschaffenheit, welche die Auflösung des GRAHAMschen Salzes mit anderen neutralen Salzen bildet, eine dem Silberoxydsalz analoge Zusammensetzung haben wie man aus dem Umstande vermuten kann, dafs die vorher neutralen Flüssigkeiten eine saure Reaktion annehmen, verdient wohl untersucht zu werden."

Somit ist also die Kenntnis der hexametaphosphorsauren Salze mit Ausnahme des schon untersuchten Silbersalzes noch eine sehr geringe, und es schien deshalb ein Versuch, die Salzreihe dieser Modifikation weiter auszubauen und eine eingehende Untersuchung dieser Verbindungen wünschenswert und auch nicht ganz aussichtslos, da die ganze Reihe von Niederschlägen, welche ROSE erhalten hatte, noch der näheren Untersuchung harrte. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde nachstehende Arbeit unternommen, und ich werde nach einigen Bemerkungen, welche auf das Natriumsalz und die allgemeine Darstellungsweise und die Eigenschaften aller Salze dieser Säure Bezug haben, zu der Darstellung und Untersuchung der einzelnen Salze übergehen.

Experimenteller Teil.

Nach den Vorschlägen von GRAHAM und ROSE gewann ich das hexametaphosphorsaure Natrium, welches ich als Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Hexametaphosphate benutzte, durch Schmelzen von Phosphorsalz. Dasselbe geht, wenn man es im Platintiegel schmilzt, ungefähr bei starker Rotglut des letzteren, in eine klare,

[1] *Pogg. Ann.* **76**, 2 — [2] *Pogg. Ann.* **76**, 7.

farblose und zähflüssige Masse über, die bei schnellem Abkühlen des Tiegels in kaltem Wasser zu einem amorphen durchsichtigen Glase erstarrt. Nach der Gleichung

$$(NaNH_4H)\,PO_4 + 4H_2O = NaPO_3 + NH_3 + 5H_2O$$

betrüge der Glühverlust des Phosphorsalzes beim Übergang in Metaphosphat 51.19%. Drei Proben des gewöhnlichen käuflichen Phophorsalzes lieferten beim Schmelzen folgenden Glühverlust:

			Verlust,	in %,	ber.
1.	6.8810 g	Phosphorsalz	3.4084 g	49.53	51.19.
2.	1.4805 „	„	0.7449 „	50.32	
3.	1.1368 „	„	0.5718 „	50.21	

Ebenso wurde der Gehalt an Phosphorsäure in zwei Proben des Metaphosphates zu hoch gefunden, und erst ein umkrystallisiertes Phosphorsalz lieferte einen Glühverlust von 51.15% (gegen 51.19) und einen Gehalt an Phosphorsäure von 33.22% (gegen 33.97). Aus diesen Versuchen geht schon hervor, dafs das gewöhnliche käufliche Phosphorsalz nicht ohne weiteres als Ausgangsmaterial zur Darstellung hexametaphosphorsaurer Salze zu verwenden ist. Aus diesem Grunde erschien ein anderer Weg, das Natriumhexametaphosphat aus ammoniakfreien Verbindungen darzustellen, sehr erwünscht, und diese Möglichkeit bot sich von dem sauren pyrophosphorsauren Natrium aus, da sich dieses Salz nach dem Vorschlage v. Knorres[1] bequem und schnell herstellen läfst.

Der Übergang von Pyro- in Metaphosphat vollzieht sich nach folgender Gleichung

$$Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O = 2NaPO_3 + 7H_2O.$$

Zum Schmelzen des Salzes bedient man sich am zweckmäfsigsten eines Platintiegels und erhitzt zuerst bei gelinder Temperatur, die allmählich bis zur starken Rotglut gesteigert wird. Einige Schwierigkeiten bietet das schnelle Abkühlen der geschmolzenen Masse, denn Ausgiefsen in kaltes Wasser gelingt nur zum Teil, da dieselbe zu schnell erstarrt; andererseits greift ein äufseres Abschrecken des Tiegels in kaltem Wasser diesen mit der Zeit an und macht ihn brüchig.

Das auf diese Weise gewonnene hexametaphosphorsaure Natrium bildet ein amorphes, durchsichtiges und farbloses Glas, das an der Luft zerfliefst, dagegen, bei Luftabschlufs aufbewahrt, lange Zeit unverändert bleibt. In Wasser von 30—50° ist es ziemlich leicht,

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **21** [1892].

in kaltem Wasser langsam löslich, doch vermag man bei längerem Stehenlassen auch so eine gesättigte Lösung herzustellen. Meine ersten Versuche, die Auflösung in Wasser von ca. 40° vorzunehmen, lieferten oft Salze, welche nicht mehr genau der Zusammensetzung von Metaphosphaten entsprachen, während ich bei Anwendung von Wasser von Zimmertemperatur bessere Erfolge erzielte. Aus dieser Beobachtung geht hervor, dafs die Hexametaphosphorsäure nur eine relativ geringe Beständigkeit besitzt, und dafs sie in der Wärme leicht zum Teil in Pyro- und Tetraphosphorsäure übergeht, ein Umstand, auf den ich noch näher bei der Beschreibung der einzelnen Salze eingehen werde. Die einmal in richtiger Weise gewonnene Lösung des Natriumsalzes ist dagegen bei gewöhnlicher Temperatur von grofser Beständigkeit und zeigt auch nach längerem Stehen keine Veränderung. Die Lösung reagiert neutral und giebt auf Zusatz von Alkohol eine starke milchige Trübung, aus der sich nach tagelangem Stehen das Natriumsalz als eine weifse ölartige Masse zu Boden setzt. Läfst man diese in feuchtem Zustande noch undurchsichtige und klebrige Substanz auf einem Uhrglase trocknen, so bildet sie eine zähe Masse, die schliefslich zu einem spröden, durchsichtigen und farblosen Glase erhärtet, das mit dem ursprünglichen in Wasser gelösten Salze identisch ist.

Diese Fähigkeit, Salze zu bilden, welche in feuchtem Zustande die Konsistenz eines zähen, dickflüssigen und klebrigen Öls haben und beim Trocknen zu einem durchsichtigen Glase erstarren, ist eine der charakteristischsten Eigenschaften der Hexametaphosphorsäure, wenngleich auch nicht alle ihre Salze diese Eigentümlichkeit zeigen. Es befinden sich nämlich unter den von mir dargestellten Salzen auch solche, welche in Form flockiger Niederschläge ausfallen und welche nach dem Trocknen amorphe Pulver bilden. Diese Verschiedenheit unter Salzen derselben Säure scheint in Zusammenhang zu stehen mit ihrer Wasserlöslichkeit, denn während die Verbindungen der zuletzt erwähnten Art auch in frisch gefälltem Zustande in Wasser so gut wie unlöslich sind, zeigen einige der ölartigen Salze einen so hohen Grad von Löslichkeit, dafs ihre Darstellung überhaupt nur mit der gröfsten Vorsicht zu erzielen ist. Alle Versuche, Salze dieser Modifikation in krystallinischer Form zu erhalten, blieben ohne jeglichen Erfolg.

Allen von mir dargestellten Salzen der Hexametaphosphorsäure kommt die Eigenschaft zu, dafs sie, frisch gefällt, in einem Überschufs von hexametaphosphorsaurem Natrium löslich sind. Aus diesem

Verhalten geht deutlich hervor, dafs eine Bildung von Doppelsalz vor sich geht, eine Erscheinung, die nicht überraschen kann, da sie sich auch mit Ausnahme der Monometaphosphorsäure bei den anderen Modifikationen, wie bereits erwähnt, vorfindet. Leider mufste ich aus Mangel an Zeit auf die Untersuchung dieser Doppelsalze verzichten und mich damit begnügen, auf die Arbeiten von FLEITMANN[1] hinzuweisen. Derselbe stellte das Natrium-Ammonium-Doppelsalz dar, und wenn auch das Verhältnis von Na : NH_4 nicht immer genau 1 : 5 betrug, so näherten sich die gefundenen Zahlen doch meistens diesem Werte, und dasselbe Verhältnis zeigte sich auch annähernd in dem von ihm dargestellten Calcium-Ammonium-Doppelsalze.

Er fafste aus diesem Grunde die diesen Salzen angehörende Säure als ein Sechsfaches der Monometaphosphorsäure auf und gab ihr den Namen Hexametaphosphorsäure.

So wenig diese Annahme auch durch FLEITMANNS Arbeiten als sicher und unumstöfslich bewiesen ist, so grofs ist doch die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit derselben, und es lassen sich auch eine Reihe indirekter Beweise für sie anführen. So ist z. B. kein Grund vorhanden, höhere Polymere der Metaphosphorsäure als $H_6P_6O_{18}$ anzunehmen; von den sechs möglichen Modifikationen aber kann die fünfte hier nicht in Frage kommeu, da Verbindungen ihrer Zusammensetzung bisher nicht bekannt sind; der ersten Modifikation können unsere Salze nicht angehören, da diese Säure keine Doppelsalze zu bilden vermag; die Salze der zweiten, dritten und vierten Modifikation aber sind durch ihre Krystallisationsfähigkeit und ihre Entstehungsweise von den hier behandelten unterschieden. Es bleibt für die Hexametaphosphorsäure also nur die sechste Modifikation und die Formel $H_6P_6O_{18}$ übrig.

Insoweit konnte ich mich also den Annahmen FLEITMANNS anschliefsen, und es blieb mir die Aufgabe, zu beweisen, erstens, dafs diese neuen Salze Metaphosphate seien und, zweitens zu zeigen, dafs sie sich durch übereinstimmende chemische und physikalische Eigenschaften als zusammengehörige Verbindungen und Abkömmlinge derselben Säure charakterisieren. Diese Beweise glaube ich in hinreichender Weise geführt zu haben, denn, wie aus der Betrachtung der einzelnen Salze ersichtlich sein wird, beträgt in allen von mir dargestellten Salzen das Verhältnis von Säure zu Base 1:1, und die freie Säure in ihnen bringt Eiweifs zum Gerinnen.

---

[1] *Pogg. Ann.* 78, 361.

Aufser diesen ihnen allen zukommenden chemischen Eigenschaften ist es von ihrem physikalischen Verhalten erstens ihre Unfähigkeit, in krystallinischer Form aufzutreten, welche sie indirekt von allen anderen Metaphosphaten unterscheidet. Die ganz eigenartige Form dagegen, in der die meisten Hexametaphosphate auftreten, charakterisiert sie als selbständige und zusammengehörige Verbindungen. Es ist die schon erwähnte Eigentümlichkeit der meisten von mir dargestellten Salze, eine dickflüssige, ölartige Masse zu bilden, welche beim Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure langsam zu einem spröden glasartigen Körper erstarrt. Andere Salze dagegen fallen in Gestalt flockiger, oft sehr voluminöser Niederschläge aus, aber ihre nahe Verwandtschaft mit den vorher erwähnten Salzen zeigt sich in folgender Weise: Proben beider Arten von Salzen bilden, wenn sie bei 100—150° getrocknet werden, Pulver, welche auch bei dieser Temperatur noch scheinbar Wasser zurückhalten; sie fühlen sich nämlich nach dem Trocknen noch feucht und klebrig an und ballen sich zu kleinen Klumpen zusammen. In besonders auffallender Weise läfst sich diese Erscheinung bei den ölartig ausfallenden Salzen, z. B. denen des Mangans, Kupfers, Eisenoxyduls und Quecksilberoxyds, beobachten, aber auch das Silbersalz und andere flockig ausfallende Salze zeigen diesen Zustand; wenn man nämlich frisch gefälltes, flockiges Silbersalz in heifses Wasser einträgt, so ballt sich dasselbe zusammen und bildet alsbald eine zähe, klebrige Masse, die sich in Fäden ziehen läfst. Ferner gehen beide Arten von Salzen beim Schmelzen in amorphe, durchsichtige, teils gefärbte, teils ungefärbte Gläser über. Es geht also aus diesen Beobachtungen hervor, dafs den beiden Arten von Salzen, so verschieden sie auch in ihrer äufseren Form erscheinen mögen, dieselbe Grundeigenschaft zukommt, welche den Hexametaphosphaten charakteristisch ist, nämlich die glasige Konsistenz der geschmolzenen Salze, welche Graham veranlafste, diese Säure die „glasige Modifikation“ zu nennen, und die zähe klebrige Konsistenz der frisch gefällten Salze, die ihnen von Rose die Bezeichnung „terpentinartige Salze“ eintrug.

Im engen Zusammenhang mit der eben beschriebenen Eigenschaft der Hexametaphosphate steht ihr Wassergehalt, und es bot aus diesem Grunde die Bestimmung desselben grofse Schwierigkeiten. Teils waren die Salze, wie schon oben erwähnt, selbst durch starkes Trocknen bei hohen Temperaturen, nie ganz trocken zu erhalten, teils waren sie wiederum so stark wasseranziehend, dafs sich schon

beim Wägen grofse Fehlerquellen darboten. Der Wassergehalt der einzelnen Salze, welcher durch Glühen derselben im Platintiegel bis zum Schmelzen bestimmt wurde, zeigte infolgedessen meist bedeutende Schwankungen. Ferner mufsten die Wasserbestimmungen immer in besonderen Substanzmengen vorgenommen werden, weil die einmal geschmolzenen Salze selbst in konzentrierten Säuren sehr schwer löslich, oft unlöslich waren, und deshalb dieselbe Substanz zur weiteren Analyse nicht mehr verwandt werden konnte. Infolge dieser grofsen Fehlerquellen zeigten am Schlusse der Analysen die Summen der gefundenen Prozente meist Abweichungen von Hundert, und ich werde daher im folgenden ganz auf die Angaben des Wassergehaltes verzichten, zumal es sich ja namentlich darum handelt, zu zeigen, in welchem Verhältnis Säure und Base in den Salzen zusammentreten.

Hexametaphosphorsaures Silberoxyd.

Zur Darstellung dieses Salzes benutzte ich, wie schon Rose und Fleitmann bei den ersten Präparaten, eine Lösung des durch Schmelzen von Phosphorsalz gewonnenen hexametaphosphorsauren Natriums. Dasselbe wurde in Wasser von 40—50° gelöst und langsam unter Umrühren einer Lösung von Silbernitrat hinzugefügt, die etwa das Vierfache der berechneten Menge $AgNO_3$ enthielt. Es entstand sofort ein starker, flockiger Niederschlag, der sich beim Umrühren schnell zusammenballte und zu Boden setzte, während die überstehende Flüssigkeit klar wurde. Derselbe wurde schnell filtriert und nach einmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser zum Trocknen auf Porzellan gestrichen. Das Filtrat enthält noch bedeutende Mengen Silber, dagegen geringe Mengen Phosphorsäure und reagiert schwach sauer. Der so gewonnene Niederschlag schrumpfte bald ein und trocknete zu einem weichen, blendend weifsen amorphen Pulver, das zum Zwecke der Analyse im Trockenofen bei einer Temperatur von 60° getrocknet wurde; bei höherer Temperatur schmilzt es zu einem gelbbraunen Glase; wird es schnell getrocknet, so verliert es seine weifse Farbe und geht in ein bräunliches Pulver über. Das Salz ist in trockenem Zustande in verdünnten Säuren ziemlich leicht, dagegen in kaltem Wasser fast unlöslich; in frisch gefälltem Zustande aber ist es in Wasser auch leicht löslich, und der Niederschlag bildet sich somit nicht in verdünnten Lösungen. Zur Analyse wurde das Salz in Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber bestimmt; die Phosphorsäure wurde hier, wie bei

allen folgenden Analysen, durch Eindampfen mit Schwefelsäu Orthophosphorsäure übergeführt und mittelst Magnesiamixtu Ammoniummagnesiaphosphat gefällt, durch Glühen in Magne pyrophosphat übergeführt und als solches gewogen:

I.	0.4423 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.3293 g AgCl = 0.2657 g Ag_2O = 60.05 %	1.18
	0.2177 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1391 g P_2O_5 = 31.45 %	1.

	Berechnet für wasserfreies $Ag_6P_6O_{18}$:	Gefundene Zahlen auf wa freies Salz umgerechn I.
% Ag_2O	61.83	65.63
% P_2O_5	38.17	34.37

Der Gehalt an Silberoxyd stellt sich in diesem Salz wese zu hoch, und ich führe diese Analyse nur an, um den stör Einflufs eines nicht reinen Ausgangsmaterials zu zeigen. weiteren Präparate wurden deshalb aus dem oben beschrie sauren pyrophosphorsauren Natrium hergestellt, und die sc wonnenen Salze zeigten in ihrem äufseren Verhalten dieselben näher geschilderten Eigenschaften. Leitet man in das frisch ge in Wasser suspendierte Salz Schwefelwasserstoff, so scheidet Schwefelsilber aus, und die im Filtrat befindliche freie Hexa phosphorsäure bringt Eiweifs zum Gerinnen. Ein weiterer (für den vorhin zu hoch gefundenen Silbergehalt konnte an Verunreinigung des Salzes durch überschüssiges Silbernitrat li die sich durch nicht genügendes Auswaschen erklären liefse. De verlängerte ich bei den Präparaten, deren Analysen nun f werden, das Auswaschen mit kaltem Wasser von einem zum an immer mehr und gelangte so zu Resultaten, die sich dem ric Werte immer mehr näherten:

		Verhältnis:
II.	0.7084 g Substanz ergaben:	
	0.3734 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2386 g P_2O_5 = 33.68 %	1.
	0.5258 g AgCl = 0.4243 g Ag_2O = 59.81 %	1.09
III.	0.4171 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2250 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1437 g P_2O_5 = 34.47 %	1.
	0.5276 g Substanz ergaben:	
	0.3875 g AgCl = 0.3347 g Ag_2O = 59.29 %	1.05
IV.	0.9146 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.4825 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3083 g P_2O_5 = 33.71 %	1.
	0.6436 g AgCl = 0.5194 g Ag_2O = 56.78 %	1.04

	Berechnet für wasserfreies $Ag_6P_6O_{18}$:	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: II.	II.	IV.
% P_2O_5	38.17	36.03	36.77	37.25
% Ag_2O	61.83	63.97	63.23	62.75

Der jetzt noch zu hoch gefundene Gehalt an Base läfst sich vollkommen durch die Anwesenheit überschüssigen Silbersalzes erklären, der durch Auswaschen mit kaltem Wasser bei allen flockig ausfallenden Salzen nie ganz zu vermeiden war; warmes Wasser anzuwenden, ist wegen der geringen Beständigkeit der Salze in der Wärme nicht statthaft. Im übrigen liefern die letzten Zahlen deutlich den Beweis, dafs in dem Silbersalz Säure mit Base in dem Verhältnis 1 : 1 verbunden ist, und dafs auch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser keine Veränderung hervorbringt; dagegen bewirkt Behandlung mit warmem Wasser und Kochen eine Zersetzung wahrscheinlich zu Pyro- und Tetraphosphorsäure, und die freie Säure zeigt nicht mehr die Reaktion der Metaphosphorsäure. Eine derartige Behandlung wird wohl dem von Rose untersuchten Silbersalze zu teil geworden sein, denn die Analyse zeigte die Zusammensetzung des tetraphosphorsauren Silbers $Ag_6P_4O_{13}$.

Hexametaphosphorsaures Bleioxyd.

Auch bei der Darstellung dieses Salzes ging ich zuerst vom Phosphorsalz aus und erhielt, entsprechend den Erscheinungen beim Silbersalz, auch hier Präparate von einer Zusammensetzung, die sich von der eines Metaphosphates ziemlich weit entfernten und sich schon mehr derjenigen eines Salzes der Tetraphosphorsäure näherten. Es sei mir gestattet, auch diese Fehlresultate hier anzuführen, um zu zeigen, wie leicht die Hexametaphosphorsäure bei ungeeigneter Behandlung teilweise oder ganz in Tetra- und schliefslich in Pyrophosphorsäure übergeht.

Präparate I—III wurden gewonnen durch langsames Hinzufügen einer Lösung von hexametaphosphorsaurem Natrium (erhalten aus Phosphorsalz) zu einer solchen von überschüssigem Bleiacetat. Der sofort auftretende voluminöse Niederschlag wurde wieder nach einmaligem Auswaschen filtriert und auf Porzellan, nachher im Trockenofen bei 100° getrocknet. Das Salz wurde zur Analyse in Salpetersäure gelöst, das Blei als Bleisulfat und die Phosphorsäure nach der bei Silbersalz angegebenen Methode bestimmt:

I. 1.1532 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
0.5156 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3294 g P_2O_5 = 28.65 %	1.
1.0327 g $PbSO_4$ = 0.7590 g PbO = 65.82 %	1.48

II. 1.0406 g Substanz ergaben: Verhältnis:

$0.4740\,g\ Mg_2P_2O_7 = 0.3033\,g\ P_2O_5 = 29.15\,\%$		1.
$0.8534\,g\ PbSO_4 = 0.6272\,g\ PbO = 60.27\,\%$		1.32

III. 0.5466 g Substanz ergaben: Verhältnis:

$0.2679\,g\ Mg_2P_2O_7 = 0.1711\,g\ P_2O_5 = 31.32\,\%$		1.
$0.4670\,g\ PbSO_4 = 0.3432\,g\ PbO = 62.79\,\%$		1.28

	%	
Berechnet für wasserfreies $Pb_3P_6O_{18}$	39.01 — P_2O_5 — 29.90	Berechnet für wasse[rfreies] $Pb_3P_4O_{13}$
	60.99 — PbO — 70.10	

Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechne[t]

	I.	II.	III.
% P_2O_5	30.26	32.60	33.28
% PbO	69.74	67.40	66.72

Diese Zahlen beweisen, dafs sich die so dargestellten Sal[ze] mehr der Zusammensetzung tetraphosphorsaurer Salze nähern, de[nn] diese Säure hat die Formel $Pb_3P_4O_{13} = 2P_2O_5 + 3PbO$; die Phospho[r]säure steht also in ihr zu Bleioxyd im Verhältnis $2:3 = 1:1$[.5] und die gefundenen Werte 1 : 1.28, 1 : 1.32 und 1 : 1.48 lieg[en] diesem Verhältnisse näher, als dem von 1 : 1.

Dieses Ergebnis lehrt also von neuem, wie leicht Metaphospha[te] schon bei der Darstellung aus unreinem Ausgangsmaterial in Tetr[a]phosphate übergehen. Um aber auch der Vollständigkeit halber [die] Leichtigkeit des Überganges in Pyrophosphat zu zeigen, kochte i[ch] frisch gefälltes, auf obige Weise dargestelltes Salz einige Zeit [mit] Wasser und unterzog es nach dem Trocknen der Analyse:

IV. 0.4212 g Substanz ergaben: Verhältnis:

$0.1533\,g\ Mg_2P_2O_7 = 0.0979\,g\ P_2O_5 = 23.25\,\%$		1.
0.9001 g Substanz ergaben:		
$0.8877\,g\ PbSO_4 = 0.6524\,g\ PbO = 72.49\,\%$		2.

Die Analyse gab ganz scharf die Zahlen für das Verhältnis 1[:2] zwischen Säure und Base, ein Beweis dafür, dafs die vollkomme[ne] Umwandlung in Pyrophosphat stattgefunden hatte.

Der Übergang von Hexametaphosphorsäure in Tetra-, Pyro- u[nd] Dekaphosphorsäure läfst sich durch folgende Vorgänge erklären:

$$H_6P_6O_{18} - P_2O_5 = H_6P_4O_{13}$$
Hexametaphosphorsäure Tetraphosphorsäure

$$4H_6P_6O_{18} = H_{24}P_{24}O_{72} - 6P_2O_5 = H_{24}P_{12}O_{42} = 6H_4P_2O_7$$
Hexametaphosphorsäure Pyrophosphorsäure

$$2H_6P_6O_{18} = H_{12}P_{12}O_{36} - P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31}$$
Hexametaphosphorsäure Dekaphosphorsäure.

Zur Reindarstellung des Bleihexametaphosphates benutzte i[ch] eine überschüssige Lösung von Bleinitrat, um etwaige Bildung

von basischen Verbindungen zu vermeiden, und versetzte diese mit derselben aus saurem pyrophosphorsauren Natrium gewonnenen Lösung des Natriumhexametaphosphates, das ich in Zukunft der Kürze wegen als „reines Natriumsalz“ bezeichnen werde.

Es bildet sich ein starker, flockiger Niederschlag, der auch aus verdünnten Lösungen entsteht; derselbe wurde durch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt und wie das Silbersalz getrocknet. In feuchtem Zustande mit Schwefelwasserstoff gesättigt. geht die Säure in Freiheit und liefert mit Eiweifs die Reaktion der Metaphosphorsäure. Das getrocknete Salz stellt ein amorphes, weifses Pulver dar, das in Wasser fast unlöslich, in Säuren löslich ist und beim Schmelzen ein farbloses Glas bildet. Die Anlasyse wurde in derselben Weise, wie vorhin, vorgenommen uud lieferte folgende Resultate:

V. 1.2068 g Substanz ergaben:

	Verhältnis
0.6217 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3972 g P_2O_5 = 32.91%	1.
0.9950 g $PbSO_4$ = 0.7313 g PbO = 60.59%	1.17

VI. 0.8159 g Substanz ergaben:

	Verhältnis
0.4219 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2695 g P_2O_5 = 33.04%	1.
0.6324 g $PbSO_4$ = 0.4648 g PbO = 56.96%	1.09

	Berechnet für wasserfreies $Pb_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet. V.	VI.
% P_2O_5	39.01	35.20	36.71
% PbO	60.99	64.80	63.29

Der zu hoch gefundene Gehalt an Bleioxyd läfst sich wiederum durch eine Verunreinigung, veranlafst durch überschüssiges Bleinitrat, erklären. Leider sind diese Fehler nicht zu vermeiden, da ein Überschufs an Metallsalz wegen der Löslichkeit der Salze im Natriumhexametaphosphat vorhanden sein mufs, und da andererseits dieser Überschufs durch Auswaschen nicht entfernt werden kann; die gefundenen Verhältniszahlen von Säure zu Base 1:1.17 und 1:1.09 sprechen für Hexametaphosphat.

Hexametaphosphorsaures Kupferoxyd.

Unter den Niederschlägen, welche Rose aus den Lösungen von Grahamschem Salz und Metalloxyden erhalten hat, befindet sich auch ein Kupferoxydsalz. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe durch Vermischen einer Lösung des durch Schmelzen von Phosphorsalz gewonnenen Natriumsalzes und einer Lösung von Kupferchlorid zu

weifses, amorphes Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist, beim Erhitzen zu einem klaren, durchsichtigen Glase schmilzt und sich in verdünnten Säuren löst.

Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst, das Strontium als Sulfat und die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

		Verhältnis:
I.	0.5762 g Substanz ergaben:	
	0.4478 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2853 g P_2O_5 = 49.52 %	1.
	0.4053 g $SrSO_4$ = 0.2281 g SrO = 39.60 %	1.09
II.	0.4378 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.3443 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2385 g P_2O_5 = 50.25 %	1.
	0.2960 g $SrSO_4$ = 0.1664 g SrO = 38.06 %	1.03

	Berechnet für wasserfreies $Sr_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I.	II.
% P_2O_5	57.89	55.57	56.90
% SrO	42.11	44.43	43.10

Hexametaphosphorsaures Manganoxyd.

Beim Vermischen zweier genügend konzentrierter Lösungen von Mangansulfat und Natriumhexametaphosphat entsteht eine milchige, weifsrötliche Trübung, aus der sich nach längerem Stehen zuerst ölartige Tropfen absetzen, die sich schliefslich zu einer klebrigen, rosagefärbten Masse vereinigen. Dieselbe läfst sich nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit wie das Calciumsalz aus dem Glase herausheben und durch Abspritzen mit Wasser reinigen, wobei aber Vorsicht geboten ist, da das Salz in betreff seiner Löslichkeit zwischen dem Kupfer- und Kalksalz steht. Es trocknet an der Luft verhältnismäfsig schnell zu einem hübschen, hellrosafarbenen durchsichtigen Glase; beim Trocknen in der Wärme dagegen bildet es ein rötlichgraues Pulver, das sich auch nach dem Trocknen bei 100° noch feucht und klebrig anfühlt und zu Klumpen zusammenballt, solange es noch warm ist; in der Kälte wird es hart und spröde. In diesem Zustande ist das Salz in Wasser fast gar nicht, in Säuren dagegen leicht löslich. Beim Glühen schmilzt es zu einem schwach rötlich gefärbten, dem oben erwähnten, identischen Glase.

Die Bestimmung des Mangans bot einige Schwierigkeiten; ein Versuch, dasselbe auf elektrolytischem Wege abzuscheiden, führte nur teilweise zum Ziele. In der schwefelsauren Lösung des Salzes trat nämlich sofort nach dem Durchleiten des Stromes eine intensiv

II. 0.1066 g Substanz ergaben:

		Verhältnis
0.0786 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.5022 g P_2O_5	= 47.10%	1.
0.0208 g Cu =	(CuO) 24.46%	0.94

III. 0.2296 g Substanz ergaben:

		Verhältnis
0.1933 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1235 g P_2O_5	= 53.79%	1.
0.0448 g Cu =	(CuO) 24.47%	0.82

	Berechnet für wasserfreies $Cu_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet II	III
% P_2O_5	64.26	65.82	68.75
„ CuO	35.74	34.18	31.25

Das Ergebnis der Analyse II mit dem zwischen Säure und Base ermittelten Verhältnis 1:0.94 kommt dem theoretischen 1:1 so nahe, dafs an dem Vorhandensein des einfachen Kupferhexametaphosphates kein Zweifel herrschen kann, zumal da die durch Schwefelwasserstoff aus dem frisch bereiteten Salze frei gemachte Säure Eiweifs zum Gerinnen bringt. Das durch Alkohol ausgeschiedene Salz dagegen (Analyse III) dürfte ein Doppelsalz sein.

Hexametaphosphorsaures Baryumoxyd.

Das Baryumsalz zeigt manche Ähnlichkeiten mit dem Bleisalz, indem es auch schon aus sehr verdünnten Lösungen als voluminöser weifser Niederschlag ausfällt, der nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser filtriert und zuerst auf Porzellan, dann im Trockenofen bei 100° getrocknet wurde. Er bildet ebenfalls eine amorphe, weifse Masse; diese ist aber zum Unterschiede vom Bleisalze erst durch starkes Erhitzen im Platintiegel zu einem farblosen Glase schmelzbar. Diese Eigenschaften kamen auch dem zuerst aus Phosphorsalz dargestellten Salze zu, dasselbe zeigte aber nach der Analyse wieder die Zusammensetzung eines Tetraphosphates. Es wurde zum Zwecke der Untersuchung in Salzsäure gelöst, und das Baryum als Baryumsulfat, die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

I. 0.9539 g Substanz ergaben:

		Verhältnis
0.4255 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2791 g P_2O_5	= 28.50%	1.
0.6701 g $BaSO_4$ = 0.4395 „ BaO	= 46.07%	1.5

	Berechnet für wasserfreies $Ba_3P_4O_{13}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet
% P_2O_5	38.22	38.21
„ BaO	61.78	61.79

Das reine Baryumhexametaphosphat dagegen, von dem ich mehrere Präparate aus reinem Natriumsalz und einer Lösung von

dieselbe sowohl gesättigt als auch ohne jede Spur freier Säure war. Zu der so erhaltenen Flüssigkeit fügte ich tropfenweise eine gesättigte Lösung von Natriumhexametaphosphat, und erhielt so eine starke, bleibende Trübung, während dieselbe bei Nichtanwendung dieser Vorsichtsmafsregeln sofort wieder verschwindet. Aus derselben setzte sich eine rotbraun gefärbte, ölartige Masse zu Boden, die an der Luft wieder nur sehr langsam zu einem bräunlichen Glase erstarrte, und beim Trocknen im Ofen zu einer dunkelbraunen Masse einschrumpfte, und nach dem Zerreiben ein grauschwarzes Pulver darbot. Dasselbe schmilzt erst bei hoher Temperatur zu einem, dem schon erwähnten, ähnlichen Glase und ist sehr hygroskopisch, indem es sich, wie das Mangan- und Quecksilbersalz, nach dem Trocknen noch feucht und klebrig zu Klumpen zusammenballt; der Wassergehalt schwankte infolgedessen beträchtlich und bewirkte, dafs die für Eisenoxydul und Phosphorsäure in den einzelnen Analysen gefundenen Zahlen wesentlich voneinander abwichen, wohingegen das stetig bleibende Verhältnis von Säure zur Base zur Genüge das Vorhandensein von Hexametaphosphat bewies. Der Gehalt an Eisenoxydul wurde durch Titration, derjenige an Phosphorsäure nach gewohnter Weise ermittelt.

		Verhältnis:
I.	0.3753 g Substanz ergaben:	
	0.2953 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.18869 g P_2O_5 = 50.28%	1.
	0.3795 g Substanz ergaben:	
	0.0811 g Fe (FeO) = 27.47%	1.07.
II.	0.2532 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2275 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1453 g P_2O_5 = 57.41%	1.
	0.3983 g Substanz ergaben:	
	0.1188 g Fe (FeO) = 29.85%	1.02.

	Berechnet für wasserfreies $Fe_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I.	II.
% P_2O_5	66.36	64.67	65.79
% FeO.	33.64	35.33	34.21

Meine Versuche, ein Eisenoxydmetaphosphat darzustellen, führten zu keinem Resultat. Beim Vermischen von Lösungen von Eisenchlorid und Natriumhexametaphosphat entstand zunächst kein Niederschlag, sondern erst nach kurzem Stehen bildete sich derselbe und nahm in kurzer Zeit so an Stärke zu, dafs der ganze Inhalt des Gefäfses binnen kurzem eine dicke, flockige Masse bildete, die beim Umkehren nicht hinauslief. Schon diese Entstehungsweise stimmte nicht mit den Beobachtungen überein, die ich bei der Bildung der übrigen Hexametaphosphate gemacht hatte, und die Analyse

ist. Das getrocknete Salz ist in Wasser fast gar nicht, dagegen in verdünnten Säuren leicht löslich und schmilzt beim Erhitzen zu dem schon oben erwähnten farblosen, durchsichtigen Glase. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des bei 100° getrockneten Salzes in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Natriumacetat versetzt.

Dann wurde in dieser Lösung das Calcium im Meſskolben mit einer abgemessenen überschüssigen Menge Oxalsäure von bekanntem Gehalt gefällt und zur Marke aufgefüllt. In aliquoten Teilen des Filtrats konnte alsdann der Überschuſs an Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt und somit aus dem Verbrauch von Oxalsäure auf den Gehalt an Calcium geschlossen werden.

Die Phosphorsäure wurde in aliquoten Teilen des Filtrates in der bekannten Weise bestimmt.

		Verhältnis:
I.	0.2355 g Substanz ergaben:	
	0.2115 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1351 g P_2O_5 = 57.38 %	1.
	0.0576 g CaO = 24.61 %	1.08
II.	0.1545 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.1325 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0846 g P_2O_5 = 54.80 %	1.
	0.0362 g CaO = 23.44 %	1.08

Zu einer dritten Analyse wurden in zwei Proben desselben, bei 100° getrockneten Salzes Calciumoxyd und Phosphorsäure einzeln und unabhängig voneinander bestimmt.

		Verhältnis:
III.	0.2271 g Substanz ergaben:	
	0.1945 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1245 g P_2O_5 = 54.72 %	1.
	0.2479 g Substanz ergaben:	
	0.0559 g CaO = 22.57 %	1.03

	Berechnet für wasserfreies $Ca_3P_6O_{18}$:	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I	II	III
% P_2O_5	71.72	69.99	70.04	70.79
% CaO	28.28	30.01	29.96	29.21

Hexametaphosphorsaures Strontiumoxyd

wurde durch Fällen einer überschüssigen Lösung von Strontiumnitrat mit Natriumhexametaphosphat gewonnen und fiel analog dem Baryumsalz als dicker, weiſser, flockiger, in Wasser wenig löslicher Niederschlag aus, der ebenfalls nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser filtriert und zuerst auf Porzellan, dann im Ofen bei 100° getrocknet wurde. Das Salz bildet nach dieser Behandlung ein blendend

weifses, amorphes Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist, be Erhitzen zu einem klaren, durchsichtigen Glase schmilzt und sich verdünnten Säuren löst.

Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst, das Str tium als Sulfat und die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

		Verhältnis:
I.	0.5762 g Substanz ergaben:	
	0.4478 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2853 g P_2O_5 = 49.52 %	1.
	0.4053 g $SrSO_4$ = 0.2281 g SrO = 39.60 %	1.09
II.	0.4378 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.3443 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2385 g P_2O_5 = 50.25 %	1.
	0.2960 g $SrSO_4$ = 0.1664 g SrO = 38.06 %	1.03

	Berechnet für wasserfreies $Sr_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wass freies Salz umgerechnet: I.	II.
% P_2O_5	57.89	55.57	56.90
% SrO	42.11	44.43	43.10

Hexametaphosphorsaures Manganoxyd.

Beim Vermischen zweier genügend konzentrierter Lösung von Mangansulfat und Natriumhexametaphosphat entsteht e milchige, weifsrötliche Trübung, aus der sich nach längerem Ste zuerst ölartige Tropfen absetzen, die sich schliefslich zu einer k brigen, rosagefärbten Masse vereinigen. Dieselbe läfst sich na dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit wie das Calciums aus dem Glase herausheben und durch Abspritzen mit Was reinigen, wobei aber Vorsicht geboten ist, da das Salz in bet seiner Löslichkeit zwischen dem Kupfer- und Kalksalz steht. trocknet an der Luft verhältnismäfsig schnell zu einem hübsch hellrosafarbenen durchsichtigen Glase; beim Trocknen in der Wär dagegen bildet es ein rötlichgraues Pulver, das sich auch nach d Trocknen bei 100° noch feucht und klebrig anfühlt und zu Klum zusammenballt, solange es noch warm ist; in der Kälte wird hart und spröde. In diesem Zustande ist das Salz in Wasser f gar nicht, in Säuren dagegen leicht löslich. Beim Glühen schm es zu einem schwach rötlich gefärbten, dem oben erwähnten, id tischen Glase.

Die Bestimmung des Mangans bot einige Schwierigkeiten; Versuch, dasselbe auf elektrolytischem Wege abzuscheiden, füh nur teilweise zum Ziele. In der schwefelsauren Lösung des Sal trat nämlich sofort nach dem Durchleiten des Stromes eine inten

rote Färbung auf; und die sich ausscheidende Manganverbindung haftete nicht an den Wandungen der Platinschale. Diese Rotfärbung scheint durch die Anwesenheit von Metaphosphorsäure bedingt zu sein, denn sie erfolgt nicht, wenn man die Säure vorher durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Orthophosphorsäure überführt oder sie durch Ausfällen mit Ammoniummolybdat entfernt. Aber auch dann ist die Bestimmung auf diesem Wege keine glatte, denn das Manganoxydhydrat haftet nicht, und es ist in der Flüssigkeit noch nach längerem Durchleiten des Stromes Mangan nachzuweisen. Nur in einem Falle habe ich eine solche Elektrolyse bis zur völligen Ausscheidung des Mangans zu Ende geführt, das nicht anhaftende Manganhydroxyd filtriert und durch Glühen in Manganoxydoxydul übergeführt. (Analyse I.)

Um schneller zum Ziele zu gelangen, bestimmte ich in der zweiten Analyse das Mangan als Schwefelmangan, indem ich zuerst mit Ammoniak fällte, aufkochte und dann Schwefelwasserstoff einleitete; das Schwefelmangan führte ich dann in Mangansulfat über. Die Phosphorsäure wurde in beiden Fällen nach dem gewohnten Verfahren ermittelt, im zweiten Falle in einer besonderen Substanzprobe nach Abscheidung des Mn.

		Verhältnis:
I.	0.1470 g Substanz ergaben:	
	0.1148 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.07335 g P_2O_5 = 49.89 %	1.
	0.0294 g Mn = (MnO) 25.86 %	1.03
II.	0.1320 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.1087 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0694 g P_2O_5 = 52.61 %	1.
	0.6513 g Substanz ergaben:	
	0.3685 g $MnSO_4$ = 0.1728 g MnO = 26.54 %	1.

	Berechnet für wasserfreies $Mn_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I.	II.
% P_2O_5	66.67	65.85	66.47
% MnO	33.33	34.15	33.53

Hexametaphosphorsaures Eisenoxydul.

Zur Darstellung dieses Salzes sind einige Vorsichtsmafsregeln erforderlich, da dasselbe, ähnlich dem Kupfersalz, im frisch gefällten Zustande sowohl in Wasser, wie auch in der geringsten Spur von freier Säure und im Überschufs vom Natriumsalz leicht löslich ist. Mit Eisenoxydulsulfat entstand keine Fällung; zur Darstellung verwandte ich eine Lösung von Eisenchlorür, die ich durch Auflösen von Eisen im Überschufs in Salzsäure derart gewonnen hatte, dafs

dieselbe sowohl gesättigt als auch ohne jede Spur freier Säure war. Zu der so erhaltenen Flüssigkeit fügte ich tropfenweise eine gesättigte Lösung von Natriumhexametaphosphat, und erhielt so eine starke, bleibende Trübung, während dieselbe bei Nichtanwendung dieser Vorsichtsmaſsregeln sofort wieder verschwindet. Aus derselben setzte sich eine rotbraun gefärbte, ölartige Masse zu Boden, die an der Luft wieder nur sehr langsam zu einem bräunlichen Glase erstarrte, und beim Trocknen im Ofen zu einer dunkelbraunen Masse einschrumpfte, und nach dem Zerreiben ein grauschwarzes Pulver darbot. Dasselbe schmilzt erst bei hoher Temperatur zu einem, dem schon erwähnten, ähnlichen Glase und ist sehr hygroskopisch, indem es sich, wie das Mangan- und Quecksilbersalz, nach dem Trocknen noch feucht und klebrig zu Klumpen zusammenballt; der Wassergehalt schwankte infolgedessen beträchtlich und bewirkte, daſs die für Eisenoxydul und Phosphorsäure in den einzelnen Analysen gefundenen Zahlen wesentlich voneinander abwichen, wohingegen das stetig bleibende Verhältnis von Säure zur Base zur Genüge das Vorhandensein von Hexametaphosphat bewies. Der Gehalt an Eisenoxydul wurde durch Titration, derjenige an Phosphorsäure nach gewohnter Weise ermittelt.

		Verhältnis:
I.	0.3753 g Substanz ergaben:	
	0.2953 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.18869 g P_2O_5 = 50.28%	1.
	0.3795 g Substanz ergaben:	
	0.0811 g Fe (FeO) = 27.47%	1.07.
II.	0.2532 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2275 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1453 g P_2O_5 = 57.41%	1.
	0.3983 g Substanz ergaben:	
	0.1188 g Fe (FeO) = 29.85%	1.02.

	Berechnet für wasserfreies $Fe_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I.	II.
% P_2O_5	66.36	64.67	65.79
% FeO.	33.64	35.33	34.21

Meine Versuche, ein Eisen oxyd metaphosphat darzustellen, führten zu keinem Resultat. Beim Vermischen von Lösungen von Eisenchlorid und Natriumhexametaphosphat entstand zunächst kein Niederschlag, sondern erst nach kurzem Stehen bildete sich derselbe und nahm in kurzer Zeit so an Stärke zu, daſs der ganze Inhalt des Gefäſses binnen kurzem eine dicke, flockige Masse bildete, die beim Umkehren nicht hinauslief. Schon diese Entstehungsweise stimmte nicht mit den Beobachtungen überein, die ich bei der Bildung der übrigen Hexametaphosphate gemacht hatte, und die Analyse

bestätigte diese Unregelmäfsigkeit, indem sie das Vorhandensein von Eisenpyrophosphat ohne Zweifel nachwies.

Hexametaphosphorsaures Nickeloxyd.

Dies Salz möchte ich seiner grofsen Ähnlichkeit mit dem Kupfer- und Eisensalz wegen nicht unerwähnt lassen, da eben diese Ähnlichkeit und seine analoge Entstehungsweise es als Hexametaphosphat charakterisieren. Durch die Analyse seine Zusammensetzung als solches zu beweisen, war mir leider nicht möglich, da es infolge seiner äufserst leichten Löslichkeit nur in minimalen Mengen zu erhalten ist; ich stellte es aus dem reinen Natriumsalz und einer gesättigten Lösung von Nickelchlorid dar, die ich durch Auflösen von überschüssigem Nickelkarbonat in wenig Salzsäure erhalten hatte. Es bildet eine hellgrüne, gallertartige Masse, die beim Trocknen an der Luft, sowie bei gemäfsigter Temperatur im Ofen zu einem schönen, durchsichtigen, klaren Glase von hellgrüner Farbe erstarrt, das, zerrieben, ein gleich gefärbtes Pulver bildet; in diesem Zustande ist es in Wasser viel unlöslicher. Bevor sich die gallertartige Abscheidung aus der Trübung abgesetzt hat, ist bereits der gröfste Teil derselben schon wieder gelöst. Auf Zusatz von Alkohol findet eine sehr reichliche Abscheidung statt; aber die Zusammensetzung dieser Verbindung liefs auf ein Doppelsalz schliefsen.

Hexametaphosphorsaures Quecksilberoxydul

fällt schon aus verdünnten Lösungen als dicker, flockiger, weifser Niederschlag aus, wenn man langsam eine Lösung von hexametaphosphorsaurem Natrium in eine solche von Quecksilberoxydulnitrat fliefsen läfst. Derselbe wurde filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf Porzellan und bei 100° im Ofen getrocknet und bildete nun ein schweres, graues Pulver, das in Wasser unlöslich und in Säuren nur sehr schwer löslich ist. Zum Zweck der Analyse wurde eine kleine Menge des Salzes in wenig Schwefelsäure gelöst, das Quecksilber elektrolytisch und die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Im ersten Präparate (Analyse I.) wurde die Phosphorsäure nach Abscheidung des Quecksilbers als Schwefelquecksilber in einer besonderen Portion, im zweiten Präparate nach elektrolytischer Abscheidung des Quecksilbers in derselben Substanz bestimmt.

		Verhältnis
I.	0.3590 g Substanz ergaben:	
	0.1068 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0682 g P_2O_5 = 19.01 %	1.
	0.1342 g Substanz ergaben:	
	0.0814 g Hg = (Hg_2O) 63.07 %	1.11

Wasserstoffflamme, der elektrische Flammenbogen und besonders der elektrische Induktionsfunke, die zu gedachtem Zwecke Anwendung finden.

Je nach der Temperatur der benutzten Wärmequelle weichen die Spektren aufserordentlich von einander ab.

Für die mittelst der Leuchtgassauerstoffflamme erhaltenen Spektren ist es in erster Linie bemerkenswert, dafs sie bei weitem glänzender und schöner sind, als die in der Bunsenflamme erzeugten, und dafs sie infolgedessen auch wesentlich leichter zu beobachten sind.

Als das schönste von allen Spektren wegen seiner Farbenpracht und der Schärfe der Linien erwähnt Mitscherlich in seiner oben angeführten Abhandlung [1] das Manganspektrum (vergl. Taf. II, No. 2). Nach meinen Beobachtungen steht das Spektrum der Borsäure (vergl, Taf. II, No. 4) und das des Kupferchlorids (vergl. Taf. II, No. 11) dem Manganspektrum an Glanz sehr wenig nach. Am bandenreichsten von allen Spektren fand ich das Bleispektrum (vergl. Taf. II, No. 7).

Es ist eine bekannte Erscheinung, dafs mit Erhöhung der Temperatur die Linien niederer Brechbarkeit an Leuchtkraft verlieren, die Linien höherer Brechbarkeit aber an Leuchtkraft gewinnen. Dieser Satz wird am deutlichsten bestätigt gefunden beim Vergleich der in der Bunsenflamme und im elektrischen Funken erzeugten Spektren.

Also findet nicht, wie man annehmen sollte, bei einer Zunahme der Temperatur eine gleichmäfsige Steigerung der relativen Intensität der einzelnen Linien und Banden statt, sondern es nimmt nur die Anzahl und Leuchtkraft der Linien im blauen Teil des Spektrums bei erhöhter Temperatur zu, während sie im roten Teil abnimmt.

Benutzt man zur Verdampfung der Stoffe das Leuchtgassauerstoffgebläse, so findet man, dafs bei den meisten Spektren die Linien und Banden im blauen Teile viel weiter nach Violett reichen und bedeutend heller sind, als bei Anwendung der Bunsenflamme. Weniger auffallend ist hingegen bei ersteren Spektren die Abnahme an Leuchtkraft im roten Teil des Spektrums.

Besonders scharf markiert sich der Charakter der Knallgas- und Leuchtgassauerstoffspektren als in der Mitte zwischen den Spektren der Bunsenflamme und denen des elektrischen Funkens stehend bei Kalium, Natrium und Lithium.

---

[1] *Pogg. Ann.* [1864] **121.** 461.

Der Übersicht halber stelle ich die von mir dargestellten Salze der Hexametaphosphorsäure hier nochmals zusammen:

I. Salze in Gestalt flockiger Niederschläge:

1. $Ag_6P_6O_{18}$,
2. $Pb_3P_6O_{18}$,
3. $Ba_3P_6O_{18}$,
4. $Sr_3P_6O_{18}$,
5. $Hg_6P_6O_{18}$.

II. Salze in Gestalt gallertartiger Abscheidung:

6. $Cu_3P_6O_{18}$,
7. $Ca_3P_6O_{18}$,
8. $Mn_3P_6O_{18}$,
9. $Fe_3P_6O_{18}$,
10. $Ni_3P_6O_{18}$,
11. $Hg_3P_6O_{18}$.

Aufser diesen Salzen lassen sich jedenfalls noch eine ganze Reihe einfacher und Doppelsalze darstellen, zu deren Bearbeitung mir jetzt die Zeit mangelt. Durch obige Ausführungen aber hoffe ich die Existenzfähigkeit auch dieser sechsten Modifikation der Metaphosphorsäure, welche bisher nur in ihren Natrium- und Silbersalz bekannt war, an einigen weiteren Beispielen bewiesen, und über das Wesen ihrer Verbindungen einige Aufklärungen geschaffen zu haben.

Vorstehende Arbeit wurde im Winter-Semester 1891—92 im anorganischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu Charlottenburg angefertigt.

Berlin, im Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1893.

Über die Anwendung der Leuchtgassauerstoffflamme zu spektralanalytischen Mineraluntersuchungen.

Von

Otto Vogel.

Mit 2 Figurentafeln.

Für die Untersuchung von Mineralien, wobei man den systematischen Gang der qualitativen Analyse in der Regel bedeutend abzukürzen pflegt, spielt das Lötrohr zur Erzeugung von Flammenfärbungen eine wichtige Rolle. Dieses Hülfsmittel läfst uns jedoch bei gleichzeitigem Vorkommen von nur wenigen flammenfärbenden Substanzen, wie Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Strontium, sehr bald im Stiche.

Die Anwendung des Spektroskopes zur Analysierung der gefärbten Flammen hielt sich bei der Mineraluntersuchung immer nur in sehr beschränkten Grenzen. Der Grund liegt wohl in erster Linie darin, dafs man bei einer grofsen Mehrzahl der Mineralien erst nach vielen umständlichen Operationen ein Spektrum der darin enthaltenen Elemente beobachten konnte.

Bunsen und Kirchhoff,[1] denen wir die Einführung der Spektralanalyse in die Wissenschaft verdanken, suchten die spektralanalytische Methode bereits zur Untersuchung von Mineralien nutzbar zu machen.

Mit bewunderungswürdiger Schärfe haben diese beiden Forscher unter anderen schon die weite Verbreitung des Lithiums nicht nur in den Mineralien, sondern auch in Pflanzen, welche beispielsweise auf lithiumhaltigem Granitboden wachsen, und sogar in der Milch der Tiere, die sich von denselben genährt haben, nachgewiesen.

Bunsen und Kirchhoff stellten ihre Beobachtungen lediglich in der Flamme des Bunsenschen Brenners an und konnten daher, weil nur die Spektren weniger leicht flüchtiger Elemente ohne weiteres in der Bunsenflamme sichtbar werden, die immerhin zeitraubende Aufschliefsung der Mineralien nicht umgehen.

Unter den erwähnten Umständen dürfte eine Methode der spektralanalytischen Untersuchung, die eine leichte Aufschliefsung

---

[1] *Pogg. Ann.* [1860] **110**, 161.

der Mineralien, ohne Anwendung besonderer Hülfsmittel, wie Natriumkarbonat und Fluorammonium, in sich schliefst, nicht ohne Interesse sein.

Ganz abgesehen von der leichteren Ausführbarkeit, gewährt die angewandte Untersuchungsmethode den grofsen Vorteil, dafs ein Hinzukommen fremder Substanzen durch Benutzung unreiner Reagentien vollständig ausgeschlossen ist.

Diese Methode besteht nun in der Verwertung einer Flamme als Wärmequelle, die heifs genug ist, um fast alle Mineralien mit Leichtigkeit zu schmelzen und zu dissoziieren, und zwar ist das die Knallgasflamme in ihrer einfachsten Form als Leuchtgassauerstoffflamme.

Die erste Anwendung der Knallgasflamme und des Leuchtgassauerstoffgebläses zu spektralanalytischen Beobachtungen wurde von ALEXANDER MITSCHERLICH gemacht.[1] Er bediente sich dieser Methode neben den verschiedenen anderen, um Spektren von Metallen und deren Verbindungen zu erzeugen. Über die Art der Beobachtung selbst giebt MITSCHERLICH in seiner Abhandlung nichts Näheres an.

LECOQ DE BOISBAUDRAN, der für die praktische Anwendung der Spektralanalyse sehr wertvolle Beobachtungen machte, hat die Knallgas- und Leuchtgassauerstoffflamme nicht zu seinen Untersuchungen benutzt.

Auch H. W. VOGEL hat nur wenige Spektren in dieser Flamme beobachtet.[2]

Wie aus dem Angeführten hervorgeht, ist bis jetzt der Leuchtgassauerstoffflamme als Wärmequelle für Spektralbeobachtungen nur geringe Beachtung geschenkt worden. Deshalb habe ich mich veranlafst gefühlt, den Wert dieser Flamme für die Spektralanalyse im allgemeinen und insbesondere ihre Brauchbarkeit für die Untersuchung von Mineralien genauer zu studieren. Bevor ich aber zu der eigentlichen Anwendung der Spektralanalyse auf die Mineraluntersuchung übergehe, will ich zunächst einige allgemeine Betrachtungen über die mittelst der Knallgas- und der Leuchtgassauerstoffflamme erzeugten Spektren vorausschicken.

Die mannigfaltigsten Wärmequellen können dazu dienen, den für spektralanalytische Beobachtungen erforderlichen leuchtenden Dampf des betreffenden Stoffes zu erzeugen. Aufser der am häufigsten benutzten BUNSENflamme sind es die Leuchtgasverflüchtiger,[3] die

---

[1] *Pogg. Ann*, **121**, 461.

[2] H. W. VOGEL, *Praktische Spektralanalyse idrischer Stoffe*, 193.

[3] ebenda, 230.

Wasserstoffflamme, der elektrische Flammenbogen und besonders der elektrische Induktionsfunke, die zu gedachtem Zwecke Anwendung finden.

Je nach der Temperatur der benutzten Wärmequelle weichen die Spektren aufserordentlich von einander ab.

Für die mittelst der Leuchtgassauerstoffflamme erhaltenen Spektren ist es in erster Linie bemerkenswert, dafs sie bei weitem glänzender und schöner sind, als die in der Bunsenflamme erzeugten, und dafs sie infolgedessen auch wesentlich leichter zu beobachten sind.

Als das schönste von allen Spektren wegen seiner Farbenpracht und der Schärfe der Linien erwähnt Mitscherlich in seiner oben angeführten Abhandlung[1] das Manganspektrum (vergl. Taf. II, No. 2). Nach meinen Beobachtungen steht das Spektrum der Borsäure (vergl. Taf. II, No. 4) und das des Kupferchlorids (vergl. Taf. II, No. 11) dem Manganspektrum an Glanz sehr wenig nach. Am bandenreichsten von allen Spektren fand ich das Bleispektrum (vergl. Taf. II, No. 7).

Es ist eine bekannte Erscheinung, dafs mit Erhöhung der Temperatur die Linien niederer Brechbarkeit an Leuchtkraft verlieren, die Linien höherer Brechbarkeit aber an Leuchtkraft gewinnen. Dieser Satz wird am deutlichsten bestätigt gefunden beim Vergleich der in der Bunsenflamme und im elektrischen Funken erzeugten Spektren.

Also findet nicht, wie man annehmen sollte, bei einer Zunahme der Temperatur eine gleichmäfsige Steigerung der relativen Intensität der einzelnen Linien und Banden statt, sondern es nimmt nur die Anzahl und Leuchtkraft der Linien im blauen Teil des Spektrums bei erhöhter Temperatur zu, während sie im roten Teil abnimmt.

Benutzt man zur Verdampfung der Stoffe das Leuchtgassauerstoffgebläse, so findet man, dafs bei den meisten Spektren die Linien und Banden im blauen Teile viel weiter nach Violett reichen und bedeutend heller sind, als bei Anwendung der Bunsenflamme. Weniger auffallend ist hingegen bei ersteren Spektren die Abnahme an Leuchtkraft im roten Teil des Spektrums.

Besonders scharf markiert sich der Charakter der Knallgas- und Leuchtgassauerstoffspektren als in der Mitte zwischen den Spektren der Bunsenflamme und denen des elektrischen Funkens stehend bei Kalium, Natrium und Lithium.

---

[1] *Pogg. Ann.* [1864] **121.** 461.

In der Anzahl der Linien sind die Knallgasspektren den Funken-
ektren nahezu gleich, dagegen stimmen sie in der Helligkeits-
stufung mehr mit denen des Bunsenbrenners überein.

So ist beispielsweise die rote Kaliumlinie sowohl in der Bunsen-
amme als auch im Leuchtgassauerstoffgebläse die Hauptlinie; im
unkenspektrum wird eine in den beiden erwähnten Flammen unter-
eordnet auftretende Linie zur Hauptlinie.

Ähnlich verhält sich Lithium; hier ist die gelbe Linie bei An-
wendung des Bunsenbrenners nur schwach sichtbar, in der Leuchtgas-
sauerstoffflamme steht sie der roten Lithiumlinie an Helligkeit nicht
viel nach, im Funkenspektrum endlich wird die gelbe Linie zur
Hauptlinie, und die rote verliert an Helligkeit (vergl. Taf. I, No. 5,
6, 7).[1] Weiter treten bei Natrium und Kalium im Leuchtgas-
sauerstoffspektrum die kontinuierlichen Spektren ebenso auf, wie in
der Bunsenflamme, während sie bei den Funkenspektren dieser
Elemente vollständig fehlen. Rubidium und Cäsium geben im
Leuchtgassauerstoffgebläse sehr linienreiche Spektren, die im wesent-
lichen mit den in der Bunsenflamme erzeugten übereinstimmen; von
Wichtigkeit für die Erkennung sind allein die blauen und violetten
Hauptlinien.

Die Spektren der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Lithium
ieten, wie ich im Laufe meiner Untersuchungen gefunden habe,
öchst wichtige Anhaltspunkte für die quantitative Bestimmung dieser
lemente.

Ist nur wenig Natrium in einem Mineral gegenwärtig, so erscheint
ı Spektrum nur die charakteristische gelbe Linie; wird der Natrium-
halt gröfser, so kommen dazu noch nacheinander die zweite gelbe,
e grüne und zuletzt die rote Linie. Bei Kalium und Lithium ist
eses Auftreten der verschiedenen Linien nacheinander noch auf-
lender. Lithium zeigt, wenn nur Spuren davon gegenwärtig sind,
e rote Linie, so bei Feuerstein und ähnlichen Gesteinen, bei einem
was gröfseren Lithiumgehalt kommt noch die gelbe Linie hinzu,
B. bei verschiedenen lithiumreichen Glimmern; ist schliefslich der
ehalt an Lithium sehr beträchtlich, wie bei Lepidolith, Triphylin
d Spodumen, so sind alle 4 Linien, nämlich λ 670.6, λ 610.2,
497 und λ 460.4, sichtbar.

Man darf jedoch bei der Beurteilung der relativen Mengen-
rhältnisse der erwähnten Stoffe nicht unberücksichtigt lassen, dafs

[1] In den Zeichnungen ist die Helligkeit der Linien durch die Höhe derselben
gedeutet, im Vergleich zur Natriumlinie, welche als hellste angenommen ist.

Ebenso verhält es sich mit Aluminium, das weder im elektri schen Funken, noch im Knallgas zur leichten Entdeckung geeignet Linien giebt, mittelst der Absorptionsanalyse sich dagegen mi grofser Schärfe nachweisen läfst.

Nachdem ich das allgemeine Verhalten der wichtigeren Element in der Gebläseflamme im vorhergehenden näher betrachtet habe will ich nun die Methode und die Ausführung meiner Unter suchungen selbst etwas eingehender beschreiben.

Meine Beobachtungen wurden sämtlich mit einem von Schmid und Haensch in Berlin angefertigten Spektroskop mit einfachen Prisma ausgeführt.

Die Skala meines Apparates war so eingestellt, dafs die Natrium linie (Sonnenlinie D) auf Teilstrich 100 fiel. Die Lage der übrige Sonnenlinien ist aus der beifolgenden Tabelle ersichtlich.

Die Materialien, welche ich zur Einführung der Substanze benutzte, sowie die angewendeten Flammen prüfte ich vor den Gebrauche sorgfältig auf ihre Fähigkeit, für sich allein ein Spektrun zu liefern.

Zur Erzeugung der Leuchtgassauerstoffflamme benutzte ich de von Linnemann konstruierten Brenner. Dieser besteht im wesent lichen aus einem weiten äufseren Rohr, in welches das Leuchtga eintritt, und einem sehr engen inneren Rohr, in welches der Sauer stoff geleitet wird. An der Ausströmungsöffnung mischen sic beide Gase und bilden gemeinschaftlich verbrennend die Leuchtgas sauerstoffflamme.

Es ist bei den Untersuchungen mit dieser Flamme erforderlich dafs die Zuströmung des Sauerstoffes durch die an dem Brenne befindlichen Schrauben richtig reguliert wird. Der Brenner muf so eingestellt sein, dafs die Flamme ungefähr 1 cm über der Aus strömungsöffnung eine Einschnürung zeigt. Diese Stelle ist an heifsesten und wirkt zugleich am stärksten reduzierend; der äufser Teil der Flamme wirkt oxydierend.

Sobald die Zuströmung des Sauerstoffes zu gering ist, zeigt sic das bekannte äufserst glänzende Kohlenstoffspektrum (vergl Taf. II, No. 12), welches man auch erhält, allerdings bei weiten nicht so schön und glänzend, wenn man den Spektralapparat au den blauen Innenkegel der Bunsenflamme richtet.

Zur Vermeidung von Verwechselungen ist das Auftreten de Linien und Banden des Kohlenstoffspektrums wohl zu berücksichtigen

Der für die Gebläseflamme benutzte Sauerstoff wurde in komprimierter Form aus der Sauerstofffabrik von Dr. Elkan in Berlin bezogen.

Eine bequem zu regulierende Ausströmung des Sauerstoffes ist durch Anbringung eines Druckreduzierventils an dem Cylinder[1] erzielt. Das Ventil kann nach jeder einzelnen Untersuchung mit Leichtigkeit sofort geschlossen werden, so dafs der Verbrauch an Sauerstoff nur sehr gering ist.

Eine der gröfsten Unbequemlichkeiten bei der Beobachtung mittelst des Leuchtgassauerstoffgebläses war bisher, wie auch H. W. Vogel[2] angiebt, das schnelle Abschmelzen der zur Einführung der Substanzen benutzten Platindrähte.

Ich habe diesen Übelstand dadurch zu umgehen gesucht, dafs ich an Stelle der zur Beobachtung in der Bunsenflamme gebräuchlichen Platindrähte, Kohlenstäbchen aus Retortenkohle von 2—3 mm Durchmesser anwandte.

Wenn auch die benutzten Kohlenstäbchen durchaus nicht rein waren (sie enthielten Spuren von Calcium, Kalium und Lithium, welche Stoffe selbst nach dem Auskochen mit Salzsäure nicht ganz zu entfernen waren), so konnten die Spektren dieser Elemente bei den Beobachtungen doch leicht eliminiert werden.

In Fällen, wo das Calciumspektrum störend war, oder wo ich besonders auf Lithium prüfen wollte, benutzte ich einen Stahldraht zur Einführung der Substanz in die Flamme. Bei Untersuchungen von Mineralien bediente ich mich einer Stahlpinzette, womit ich kleine Splitter in die Flamme brachte.

Um einen systematischen Gang bei der spektralanalytischen Untersuchung innezuhalten, ist es ratsam, die zu untersuchenden Körper erst einer spektroskopischen Prüfung in der Bunsenflamme zu unterwerfen, zunächst für sich und dann mit Salzsäure befeuchtet.

Handelt es sich um leicht zersetzbare Mineralien, so verraten sich in der Bunsenflamme schon Natrium, Kalium, Lithium, Strontium, Calcium und Baryum. Alsdann geht man erst zur Probe in der Leuchtgassauerstoffflamme über, worin man natürlich die Spektren dieser Stoffe noch einmal erhält; dazu kommen aber noch die

[1] Das Gewicht des etwa 1 m langen Cylinders, mit 1000 l Sauerstoff gefüllt, beträgt 37 Pfd.

[2] *Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe*, 193.

Das Spektrum der Borsäure (vergl. Taf. II, No. 3, 4), das an den nach beiden Seiten gleichmäfsig abschattierten Banden leicht von dem Baryum- und dem Manganspektrum zu unterscheiden ist, übertrifft in der Gebläseflamme ebenfalls das BUNSENflammenspektrum durch einen gröfseren Bandenreichtum in seinem stärker gebrochenen Teile.

Bei Untersuchungen, die ich mit Schwermetallen und deren Salzen anstellte, fand ich, dafs viele davon in der Gebläseflamme Linien zeigen, die in der BUNSENflamme nicht auftreten und nur im Funkenspektrum sichtbar sind. Dieser Umstand trägt für die leichte Erkennung von Schwermetallen, besonders in Erzen, aufserordentlich viel bei.

Das bandenreiche Spektrum der Bleiverbindungen zeigt eine scharfe blaue Linie λ 406 (vergl. Taf. II, No. 7). Die Banden dieses Spektrums sind nach der roten Seite hin abschattiert, während sie sich nach der blauen Seite scharf begrenzt zeigen.

Nach LECOQ DE BOISBAUDRAN[1] sind die Banden des Bleioxyds in der Flamme alle nach der roten Spektralseite scharf begrenzt.

Wismuth giebt eine blaue Linie λ 452 (vergl. Taf. II, No. 6) und Kupfer eine grüne, λ 510 (vergl. Taf. II, No. 10, 11).

Die erwähnten Linien gehören sämtlich den Metallspektren an und treten schon bei sehr geringen Mengen dieser Elemente auf. Ich erhielt die Spektren mit den charakteristischen Linien schon beim blofsen Einbringen der Metalle in die Gebläseflamme. Doch bekommt man hier nicht, wie bei Anwendung des elektrischen Funkeninduktors und Metallelektroden, die reinen Metallspektren, sondern die der Metalloxyde.

Die Spektren der Metalle sind fast ausnahmslos reine Linienspektren, dagegen sind die Oxydspektren Bandenspektren, was bei den bandenreichen Spektren, die man durch Einbringen von Blei, Antimon und Zinn in die Gebläseflamme erhält, deutlich zu beobachten ist.

Die in der Gebläseflamme so charakteristische grüne Linie des Kupferspektrums ist in der BUNSENflamme überhaupt nicht sichtbar. Im Funkenspektrum des Kupfers findet sich die betreffende Linie als die von LECOQ DE BOISBAUDRAN mit α_2 bezeichnete Hauptlinie. Merkwürdigerweise tritt die andere Hauptlinie des Funkenspektrums α_1, die dicht daneben liegt, in der Leuchtgassauerstoffflamme nicht auf.

Kupferoxyd (vergl. Taf. II, No. 10) giebt aufser dieser Linie nur noch 2 schwache verschwommene Linien im Rot, während Kupferchlorid (vergl. Taf. II, No. 11) neben diesen Linien noch

---

[1] *Spectres lumineux*, 149.

4 prachtvolle Streifen im Indigo bis nach Violett reichend und ein kontinuierliches Spektrum im Grün zeigt, worin man nur schwierig einzelne Linien unterscheiden kann. Es ist somit in der Leuchtgassauerstoffflamme ein einfaches Mittel gegeben, um ein reines Kupferoxydspektrum zu erzeugen. Gleichzeitig stellt sich durch Vergleich des Kupferoxydspektrums mit dem Kupferchloridspektrum heraus, dafs nur die Banden im Indigo und Violett dem Chloridspektrum, resp. dem Salzsäurespektrum zuzuschreiben sind.

Metallisches Wismuth gab, in die Gebläseflamme gebracht, ausfer der Wismuthlinie, λ 452, noch eine Linie im Grün, λ 535, die nur von einem Gehalt an Thallium herrühren kann.[1] Dieselbe Thalliumlinie erhielt ich auch durch Verbrennen von metallischem Cadmium in der Gebläseflamme.

Thalliumsalze zeigten in dieser Flamme nur die eine bekannte grüne Linie.

Eine Legierung von Blei und Wismuth gab das Bleispektrum höchst glänzend und liefs auch die Wismuthlinie, λ 452, deutlich auf den Bleibanden hervortreten.

Das Spektrum des Zinnoxyds (vergl. Taf. II, No. 9) ist in der Gebläseflamme sehr bandenreich, aber wenig charakteristisch, da die Banden meist mit denen des Bleis zusammenfallen; überdies ist das Zinnspektrum bei weitem schwächer, als das Bleispektrum.

Magnesiumverbindungen geben im Leuchtgassauerstoffgebläse nur ein schwaches Spektrum, das dennoch für die Erkennung, wenigstens der leichter flüchtigen Verbindungen, nicht ohne Bedeutung ist.

Magnesiumchlorid und Stafsfurter Karnallit zeigten die nach blau abschattierte Bande im Grün sehr gut; die grüne Hauptlinie des Funkenspektrums erschien weniger hell. Ein äufserst glänzendes Spektrum gab Magnesiumband beim Verbrennen in der Gebläseflamme (vergl. Taf. II, No. 5).

Auch bei diesem Spektrum ist die aus 6 einzelnen Linien bestehende Bande, die Lecoq de Boisbaudran im Funkenspektrum mit γ bezeichnet hat, die hellste. Weniger hervorragend zeigte sich die Doppellinie λ 517 und λ 518 α Lecoq. Für die praktische Erkennung von Magnesium bietet uns die Absortionsspektralanalyse ein ausgezeichnetes Mittel dar, das den Methoden der Emissionsanalyse bei weitem vorzuziehen ist.

[1] Mitscherlich, *Pogg. Ann.* **121**, 460.

Ich will an dieser Stelle noch eine tabellarische Zusammenstellung derjenigen Elemente folgen lassen, welche mittelst der verschiedenen spektralanalytischen Untersuchungsmethoden leicht aufzufinden sind. Vorzüglich zur Erkennung geeignet sind für:

Bunsenflamme:	Leuchtgassauerstoffgebläse:	
Natrium	Baryum	Mangan
Kalium	Borsäure	Blei
(Lithium)	Lithium	Kupfer
Strontium	Indium	Wismuth
Calcium	Thallium	(Antimon)
Baryum	Rubidium	(Zinn)
	Cäsium	(Magnesium)

Funke:	Absorption:
Zink	Magnesium
Cadmium	Aluminium
Quecksilber	Eisen
Silber	Kobalt
(Magnesium)	Nickel
	Chrom
	Uran
	(Mangan)[1]

Skalenteil		Wellenlänge		Skalenteil		Wellenlänge	
Kα	64	768.0	Flamme	Cdα	132.5	508.5	Funke
B (Sonne)	76.5	686.7	Sonne	F (Sonne)	145.3	486	Sonne
Liα	79.8	670.6	Flamme	Znα	148	481.2	Funke
C (Sonne)	83	656.2	Sonne	Cdβ	149	479.9	Funke
Cdγ	85.5	643.8	Funke	Znγ	154	472.1	Funke
Znβ	87.5	636.1	Funke	Znδ	157	468.1	Funke
Liβ	94	610.1	Flamme	Srδ	162.5	460.7	Flamme
D (Sonne)	100	589.2	Sonne (N.-linie)	Csβ	163	459.7	Flamme
Cuγ	103.8	578.1	Funke	Csα	166	456	Flamme
Cuδ	106.5	570.0	Funke	Inα	170	451	Flamme
Agα	115	546.4	Funke	G (Sonne)	188.5	430.7	Sonne
Tl	120	534.9	Flamme	Caδ	196.5	422.6	Flamme
E (Sonne)	123.5	527	Sonne	Rbβ	198	421.6	Flamme
Agβ	126.5	520.8	Funke	Rbα	199.2	420	Flamme
b (Sonne)	128.5	517.7	Sonne	Kγ	218	404.4	Flamme

Nach einiger Übung lernt man jedoch den Charakter der einzelnen Spektren so genau kennen, dafs man nicht nur an der Lage der Linien, sondern auch an ihrer Schärfe und Abschattierung sofort erkennt, welchen Elementen sie angehören, ohne dafs man nötig hat, ihre Wellenlängen vorher zu bestimmen.

[1] In Form von Übermangansäure, die sich, wie ihre Salze, durch ein wohl charakterisiertes Absorptionsspektrum auszeichnet.

Der für die Gebläseflamme benutzte Sauerstoff wurde in komprimierter Form aus der Sauerstofffabrik von Dr. Elkan in Berlin bezogen.

Eine bequem zu regulierende Ausströmung des Sauerstoffes ist durch Anbringung eines Druckreduzierventils an dem Cylinder[1] erzielt. Das Ventil kann nach jeder einzelnen Untersuchung mit Leichtigkeit sofort geschlossen werden, so dafs der Verbrauch an Sauerstoff nur sehr gering ist.

Eine der gröfsten Unbequemlichkeiten bei der Beobachtung mittelst des Leuchtgassauerstoffgebläses war bisher, wie auch H. W. Vogel[2] angiebt, das schnelle Abschmelzen der zur Einführung der Substanzen benutzten Platindrähte.

Ich habe diesen Übelstand dadurch zu umgehen gesucht, dafs ich an Stelle der zur Beobachtung in der Bunsenflamme gebräuchlichen Platindrähte, Kohlenstäbchen aus Retortenkohle von 2—3 mm Durchmesser anwandte.

Wenn auch die benutzten Kohlenstäbchen durchaus nicht rein waren (sie enthielten Spuren von Calcium, Kalium und Lithium, welche Stoffe selbst nach dem Auskochen mit Salzsäure nicht ganz zu entfernen waren), so konnten die Spektren dieser Elemente bei den Beobachtungen doch leicht eliminiert werden.

In Fällen, wo das Calciumspektrum störend war, oder wo ich besonders auf Lithium prüfen wollte, benutzte ich einen Stahldraht zur Einführung der Substanz in die Flamme. Bei Untersuchungen von Mineralien bediente ich mich einer Stahlpinzette, womit ich kleine Splitter in die Flamme brachte.

Um einen systematischen Gang bei der spektralanalytischen Untersuchung innezuhalten, ist es ratsam, die zu untersuchenden Körper erst einer spektroskopischen Prüfung in der Bunsenflamme zu unterwerfen, zunächst für sich und dann mit Salzsäure befeuchtet.

Handelt es sich um leicht zersetzbare Mineralien, so verraten sich in der Bunsenflamme schon Natrium, Kalium, Lithium, Strontium, Calcium und Baryum. Alsdann geht man erst zur Probe in der Leuchtgassauerstoffflamme über, worin man natürlich die Spektren dieser Stoffe noch einmal erhält; dazu kommen aber noch die

---

[1] Das Gewicht des etwa 1 m langen Cylinders, mit 1000 l Sauerstoff gefüllt, beträgt 37 Pfd.

[2] *Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe*, 193.

Körper, welche in der BUNSENflamme überhaupt kein Spektrum geben, wie Blei, Wismut, Kupfer u. s. w., und die, welche nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind.

Der Untersuchung mittelst des Leuchtgassauerstoffgebläses würde sich die Prüfung mit dem Funkeninduktor anschliefsen, um die Gegenwart von Zink und Cadmium, deren Salze im elektrischen Funken ausgezeichnete Spektren geben, nachzuweisen.

Bei dieser Prüfung würde sich gleichzeitig Magnesium durch seine charakteristischen grünen Linien kennzeichnen.

Ist die zu untersuchende Substanz stark kupferhaltig, so thut man gut, das Kupfer mit Rhodanammonium vor der Untersuchung im Funken als Kupferrhodanid auszufällen, denn das sehr glänzende Kupferspektrum hindert leicht die Erkennung der anderen Elemente. Zur Untersuchung der Substanzen im Induktionsfunken benutzte ich den von H. W. VOGEL angegebenen Entlader[1] und eine Tauchbatterie von 4 Chromsäureelementen.

Die Prüfung auf Magnesium und Aluminium würde endlich, wie schon erwähnt, mittelst der von LEPEL und UFFELMANN vorgeschlagenen Proben durch Absorptionsspektralanalyse anzustellen sein.

Für die Ausführung dieser Untersuchungen ist die hohe Temperatur der Leuchtgassauerstoffflamme von grofsem Vorteil, da in derselben die meisten Mineralien zu einem Glase zusammenschmelzen, und die Mineralien bekanntlich nach dem Schmelzen von Säuren ungleich leichter angegriffen werden, als ungeschmolzen.

Um das in der Gebläseflamme bereits aufgeschlossene Mineral noch aufzulösen, schlägt man die geschmolzene Probe ab und kocht sie nach dem Pulverisieren mit Salzsäure.

Die Erkennung des Magnesiums und Aluminiums beruht nur auf der Überführung dieser Körper in Verbindungen mit organischen Farbstoffen und Beobachtung der Absorptionsspektren. Hierzu ist am besten der rote Farbstoff der Alkannawurzel geeignet.

Zur Ausführung der Analyse stellt man zunächst eine Probeflüssigkeit her durch Übergiefsen eines Spänchens Alkannawurzel mit einer Mischung von 5 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther, dann verdünnt man die rote Flüssigkeit, bis die 3 Absorptionsstreifen deutlich erkennbar sind; hierauf setzt man einen Tropfen Ammoniumkarbonatlösung 1 : 6 hinzu, wodurch die Lösung eine violette Farbe

---

[1] H. W. VOGEL, *Praktische Spektralanalyse*, 96.

annimmt. Bei Zusatz einer Magnesiumverbindung wird die Mischung sofort tief blauviolett, und es tritt ein intensiver Absorptionsstreifen im Orange zwischen den Sonnenlinien *d* und *D* auf.

Zur Erkennung von Aluminium eignet sich von den zahlreichen Lacken, die Thonerde mit organischen Farbstoffen bildet, am besten der Lack des Blauholzfarbstoffes. Die wässerige Abkochung des Blauholzes, welche einen Absorptionsstreifen dicht bei der Sonnenlinie *D* giebt, wird auf Zusatz von Alaunlösung schön violett, und der Streifen wächst bedeutend über die *D*-Linie hinaus, bis ziemlich an *d* im Orange.

Chrom ist bei der spektroskopischen Untersuchung der ursprünglichen Lösung an dem charakteristischen Absorptionsstreifen auf der *D*-Linie leicht erkennbar. Ferner lassen sich durch Absorptionsanalyse Eisen, Nickel, Kobalt und Uran leicht nebeneinander auffinden.[1]

Bei Untersuchungen, die ich über das Verhalten des Rhodanammoniums zu den Metallverbindungen anstellte, fand ich, daſs Wismuthsalze mit einem Überschuſs von Rhodanammonium oder Rhodankalium eine sehr intensive Gelbfärbung zeigen, die von dem entstandenen Wismuthrhodanid herrührt. Die Reaktion ist äuſserst empfindlich; nur ist es notwendig, das bei Zusatz von Wasser entstehende basische Salz des Wismuthnitrats durch ein paar Tropfen Salpetersäure zu lösen. Selbst in Gemischen tritt die Gelbfärbung immer höchst charakteristisch auf; bei Anwesenheit von Eisen ist diese Probe natürlich nicht anwendbar. Die gelbe Lösung zeigt im Spektroskope eine Auslöschung des Blau bis zur Sonnenlinie *E*.

Es mag noch darauf hingewiesen sein, daſs es für spektralanalytische Beobachtungen zur leichten und bequemen Bestimmung der Linien von groſsem Vorteil ist, wenn man für den zu benutzenden Apparat eine Wellenlängenkurve herstellt, wie sie Lecoq de Boisbaudran in seinen *Spectres lumineux*, 23, vorschlägt.[2]

---

[1] H. W. Vogel, *Praktische Spektralanalyse*, 266.

[2] Man trägt zu dem Zwecke auf Millimeterpapier als Abscissen die Skalenteile des Apparates und als Ordinaten die Wellenlängen auf. Dann bestimmt man möglichst viele scharfe Linien nach ihrer Lage im Apparate und markiert sie durch Punkte an den betreffenden Stellen des Millimeterpapiers. Verbindet man nun die einzelnen Punkte untereinander durch eine Linie, so stellt diese die gewünschte Kurve dar.

Zur Konstruktion einer solchen Kurve für den von mir benutzten Apparat habe ich die folgenden 30 Linien bestimmt:

Ich will an dieser Stelle noch eine tabellarische Zusammenstellung derjenigen Elemente folgen lassen, welche mittelst der verschiedenen spektralanalytischen Untersuchungsmethoden leicht aufzufinden sind. Vorzüglich zur Erkennung geeignet sind für:

Bunsenflamme:	Leuchtgassauerstoffgebläse:	
Natrium	Baryum	Mangan
Kalium	Borsäure	Blei
(Lithium)	Lithium	Kupfer
Strontium	Indium	Wismuth
Calcium	Thallium	(Antimon)
Baryum	Rubidium	(Zinn)
	Cäsium	(Magnesium)

Funke:	Absorption:
Zink	Magnesium
Cadmium	Aluminium
Quecksilber	Eisen
Silber	Kobalt
(Magnesium)	Nickel
	Chrom
	Uran
	(Mangan)[1]

	Skalenteil	Wellenlänge			Skalenteil	Wellenlänge	
Kα	64	768.0	Flamme	Cdα	132.5	508.5	Funke
B (Sonne)	76.5	686.7	Sonne	F (Sonne)	145.3	486	Sonne
Liα	79.8	670.6	Flamme	Znα	148	481.2	Funke
C (Sonne)	83	656.2	Sonne	Cdβ	149	479.9	Funke
Cdγ	85.5	643.8	Funke	Znγ	154	472.1	Funke
Znβ	87.5	636.1	Funke	Znδ	157	468.1	Funke
Liβ	94	610.1	Flamme	Srδ	162.5	460.7	Flamme
D (Sonne)	100	589.2	Sonne (N.-linie)	Csβ	163	459.7	Flamme
Cuγ	103.8	578.1	Funke	Csα	166	456	Flamme
Cuδ	106.5	570.0	Funke	Inα	170	451	Flamme
Agα	115	546.4	Funke	G (Sonne)	188.5	430.7	Sonne
Tl	120	534.9	Flamme	Caδ	196.5	422.6	Flamme
E (Sonne)	123.5	527	Sonne	Rbβ	198	421.6	Flamme
Agβ	126.5	520.8	Funke	Rbα	199.2	420	Flamme
b (Sonne)	128.5	517.7	Sonne	Kγ	218	404.4	Flamme

Nach einiger Übung lernt man jedoch den Charakter der einzelnen Spektren so genau kennen, dafs man nicht nur an der Lage der Linien, sondern auch an ihrer Schärfe und Abschattierung sofort erkennt, welchen Elementen sie angehören, ohne dafs man nötig hat, ihre Wellenlängen vorher zu bestimmen.

[1] In Form von Übermangansäure, die sich, wie ihre Salze, durch ein wohl charakterisiertes Absorptionsspektrum auszeichnet.

Es kommt allerdings viel darauf an, in welcher Form die Substanzen vorliegen. Bei leicht zu verflüchtigenden Salzen wird man in den meisten Fällen schon in der Bunsenflamme ein Spektrum erhalten, während beim Vorkommen derselben Elemente in Mineralien zur Beobachtung des Spektrums erst die Leuchtgassauerstoffflamme ausreicht.

Als Ergebnisse meiner Untersuchungen, die sich in der Hauptsache auf Prüfung von Mineralien mittelst des Leuchtgassauerstoffgebläses erstreckten, seien im folgenden die untersuchten Mineralien und die darin entdeckten Elemente angeführt.

Mit Ausnahme der Calciumsilikate, die nach dem Schmelzen erst mit Salzsäure befeuchtet werden mufsten, gaben die Mineralien beim blofsen Einbringen in die Gebläseflamme schon die entsprechenden Spektren.

Zunächst untersuchte ich Mineralien, deren Spektren man teils schon in der Bunsenflamme nach dem Befeuchten mit Salzsäure erhält.

Es zeigten in der Gebläseflamme Strontianit, Cölestin, Aragonit, Gyps, Witherit und Schwerspat ohne Salzsäure sehr glänzende Spektren der in diesen Mineralien enthaltenen Elemente Strontium, Calcium und Baryum.

Calciumverbindungen, wie Kreide, Marmor und Gyps, ergaben fast immer einen geringen Strontiumgehalt, ebenso waren Strontiummineralien nie frei von Calcium.

Der Rüdersdorfer Kalk, sowohl der lockere Schaumkalk, als auch der blaue Wellenkalk, zeigten keine Strontiumreaktion. Ich benutzte ihn deshalb, um strontiumfreies Chlorcalcium für die Spektralreaktionen herzustellen. Das käufliche Chlorcalcium war stets strontiumhaltig. Auch Bunsen hat bereits in verschiedenen Kalken einen Strontiumgehalt spektralanalytisch erkannt. Der Rüdersdorfer Fasergyps zeigte die Strontiumreaktion ebenfalls nicht.

Korallen von Kapri und Ceylon erwiesen sich bei der Einführung in die Leuchtgassauerstoffflamme als stark strontiumhaltig, ein gleiches Auftreten der Strontiumlinien neben denen des Calciums zeigten Austernschalen, Muscheln und die Gehäuse anderer im Wasser lebender Tiere. Die Lithiumlinie trat bei all diesen Körpern sehr deutlich auf.

Granat liefs nach dem Schmelzen und Befeuchten mit Salzsäure Kalium, Calcium und Lithium erkennen.

Alaunstein zeigte die Kaliumlinien sofort.

Lithiumglimmer gab neben der roten Kaliumlinie die rote und gelbe Lithiumlinie. Von zwölf verschiedenen Glimmerarten, teils Kalium, teils Magnesiumglimmer, zeigten fast alle einen Gehalt an Lithium. Hervorragend lithiumhaltig waren: Margarodit aus Dabrowa, Phlogopit aus Jefferson und Kaliglimmer aus Falun. Fast lithiumfrei war der Glimmer von Aschaffenburg.

Lepidolith und Triphylin zeigten neben Lithium, Kalium und Calcium noch einen Gehalt an Rubidium und Cäsium, der sich durch die blauen und violetten Linien offenbarte.

Pyrolusit und Psilomelan gaben nach dem Befeuchten mit Salzsäure das Manganspektrum sehr deutlich. Sieben Psilomelane von verschiedenen Fundorten, die ich untersuchte, erwiesen sich alle als mehr oder weniger lithiumhaltig.

Demnach ist das Vorkommen von Lithium bei den Psilomelanen, wie auch LASPEYRES[1] spektralanalytisch nachwies, ziemlich allgemein.

Barytpsilomelane waren besonders durch die grüne Baryumlinie λ 554 leicht zu erkennen.

In einem kürzlich untersuchten Psilomelan aus dem Spefsart machte sich ein Thalliumgehalt neben Kalium und Lithium deutlich bemerkbar.

Prüfungen von glimmerhaltigen Gesteinen aus Schlesien, die ich auf Veranlassung des Königl. Landesgeologen Dr. DATHE anstellte,[2] ergaben in Pegmatiten, Biotitgneifsen, Zweiglimmergneifsen und anderen Gesteinen aus der Umgegend von Salzbrunn ohne Vorarbeiten einen nach der Helligkeit der Linien leicht zu beurteilenden Lithiumgehalt. Durch diese in wenigen Minuten ausgeführten Untersuchungen konnte der Ursprung des bedeutenden Lithiumvorkommens in den kohlensäurehaltigen Salzbrunner Mineralwässern erklärt werden.

Nauheimer und Kreuznacher Mutterlaugen, die ich in der Gebläseflamme untersuchte, zeigten sofort die Rubidium- und Cäsiumlinien mit grofser Deutlichkeit neben den Linien der anderen darin enthaltenen Elemente.

Die Kreuznacher Mutterlauge enthielt noch Lithium, Natrium, Kalium, Calcium und Strontium, während sich die Nauheimer Mutterlauge als strontiumfrei erwies.

---

[1] *Jahrbuch der Mineralogie* [1873] 164.

[2] Dr. DATHE, *Geologische Beschreibung der Umgebung von Salzbrunn.* Abhandlung der Königl. Preufs. geolog. Landesanstalt, 112 ff.

In der BUNSENflamme offenbart sich beim Einbringen der Mutterlauge der Cäsium- und Rubidiumgehalt nicht ohne weiteres; man mufs vielmehr, wie es auch BUNSEN gethan hat, als er das Cäsium und Rubidium in der Dürkheimer Mutterlauge entdeckte, zunächst die Erdalkalien abscheiden und dann aus den übrigbleibenden Alkalisalzen das Lithium entfernen; im Rückstande erkennt man dann erst das Cäsium und Rubidium. Der Lithiumgehalt ist in diesen Mutterlaugen sehr bedeutend.

Um auch hiesige Brunnenwasser auf Lithium zu untersuchen, wurden mehrere davon nach dem Eindampfen im Leuchtgassauerstoffgebläse geprüft. Die rote Lithiumlinie trat meist nur schwach auf, so dafs nur auf Gegenwart von Spuren dieses Elementes geschlossen werden konnte.

Von der Berliner Solquelle, die aus einem 234 m tiefen Bohrloch quillt, dampfte ich 10 l ein und stellte insbesondere Untersuchungen auf Rubidium und Cäsium an; es war mir jedoch selbst in der Gebläseflamme nicht möglich, das Vorhandensein dieser Elemente nachzuweisen. Lithium machte sich mit Leichtigkeit kenntlich, ebenso war eine nicht unbedeutende Strontiumreaktion bemerkbar. Schon im vorhergehenden wies ich darauf hin, dafs besonders die kohlensäurehaltigen Quellen ausnahmsweise viel Lithium führen. Daraus geht hervor, dafs kohlensäurereiche Wässer ein gröfseres Lösungsvermögen für Lithium besitzen, als an Kohlensäure arme.

Eine auffallende Erscheinung ist es, dafs in den Stafsfurter Abraumsalzen Karnallit, Kainit, Kieserit, Polyhalit und Sylvin kein Lithium, das sonst gewöhnlich in Mineralien mit Kalium zusammen vorkommt, zu finden war.

Da doch in unseren heutigen Meeren schon von BUNSEN Lithium in nicht unbedeutenden Mengen nachgewiesen ist,[1] so sollte man annehmen, dafs auch in den Mutterlaugensalzen eines früheren Meeresbeckens, also in den Stafsfurter Abraumsalzen, Lithium zu finden sein müfste.

Rubidium, Cäsium und Thallium, welche Stoffe in den Abraumsalzen spektralanalytisch nachgewiesen sind,[2] waren durch blofses Einbringen des rohen Materials in die Gebläseflamme nicht aufzufinden.

Nach neueren Untersuchungen von FEIT und KUBIERSCHKY[3] reichert sich bei der Darstellung des Chlorkaliums aus dem Karnallit

[1] *Pogg. Ann.* **110**, 173.
[2] Dr. PFEIFFER, *Handbuch der Kali-Industrie,* 20 u. 79.
[3] *Chem.-Zt.* **16**, 335.

das Rubidium und Cäsium in dem sogenannten künstlichen Karn an, so dafs selbst eine Darstellung dieser Elemente aus Karn lohnend wird.

In dem künstlichen Karnallit, wovon ich eine Probe H Direktor KUBIERSCHKY verdanke, konnte das Rubidium leicht n gewiesen werden, wenn aus einer gesättigten Lösung des Sa mittelst Zinnchlorid das Kalium- und Rubidiumzinndoppelsalz gefällt wurde. Dieses Doppelsalz zeigte in der Gebläseflamme Rubidium- und Kaliumlinien sehr deutlich. Nach mehrmaligem lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit konzentrierter Salzsä konnte das Salz fast kaliumfrei erhalten werden.

Der Grund, dafs die Rubidiumlinien, die sich in der Nauhei und Kreuznacher Mutterlauge so leicht offenbaren, im Karnallit nach mehreren Vorarbeiten erkennbar sind, ist jedenfalls dem auf ordentlich hellen Auftreten des kontinuierlichen Kaliumspektr zuzuschreiben.

Der wachsgelbe Tachydrit aus Stafsfurt, ein Bestandteil Abraumsalze, zeigte bei der Untersuchung in der Gebläseflan eine ganz hervorragende Strontiumreaktion, wovon ich weder RAMMELSBERG's *Mineralchemie*, noch in anderen Werken et erwähnt fand. Nach der sehr bedeutenden Helligkeit der Lin die schon in der BUNSENflamme kenntlich werden, zu urteilen, sch der Strontiumgehalt im Tachydrit nicht unbeträchtlich zu sein.

Durch zahlreiche Untersuchungen in der Gebläseflamme kor ich einen Gehalt an Lithium in fast allen Mineralien und Gestei nachweisen. Die rote Lithiumlinie tritt, der Menge des vorhande Lithiums entsprechend, mit aufserordentlich wechselnder Deutlichl auf, so dafs man in der Lage ist, aus der Helligkeit der Linie einen gröfseren oder geringeren Lithiumgehalt zu schliefsen.

So zeigten beispielsweise verschiedene Glasarten immer Lithiumlinie neben den gleichzeitig auftretenden Linien des Natri und Kaliums.

Gewöhnlicher Feuerstein, Schiefer, Porzellan, Thon u. s. w. gal in die Gebläseflamme gebracht, alle die rote Lithiumlinie.

Bei den untersuchten Feldspaten war der Lithiumgel meist nur gering. Nur die Karlsbader und Bavenoer Feldsp zeigten sich stärker lithiumhaltig. Der Kaliumgehalt offenbarte s in den Feldspaten sofort.

Im folgenden habe ich das Auftreten der Lithiumlinie ni immer erwähnt, obwohl dasselbe fast ausnahmslos beobachtet wu

Labradorit zeigte die Calciumbanden erst nach dem Schmelzen und dem Befeuchten mit Salzsäure deutlich.

Natrolith aus Böhmen enthielt neben Natrium Spuren von Kalium.

Wollastonit und **Scolecit** (Kalkmesotyp) von Island zeigten erst nach dem Schmelzen und dem Befeuchten mit Salzsäure das Calciumspektrum.

Apatit gab die Calciumbanden beim bloſsen Glühen; ebenso verhielt sich Fluſsspat.

Im **Cyanit** war Lithium, Kalium und Calcium leicht zu erkennen.

Augit aus Böhmen zeigte Kalium deutlich; nach dem Schmelzen und Befeuchten mit Salzsäure traten auch die Calciumbanden auf.

Asbest aus Zöblitz gab nach dem Befeuchten mit Salzsäure die Calciumbanden.

Turmaline zeigten beim bloſsen Glühen sofort das Borsäurespektrum sehr glänzend. Ich untersuchte fünf Turmaline, darunter einen fleischfarbenen von Rozena, der sich als sehr stark lithiumhaltig erwies. Der Lithiumgehalt in den farblosen Turmalinen von Elba wurde an der äuſserst hell auftretenden roten und gelben Linie erkannt.

Auch die anderen untersuchten Turmaline zeigten sich ausnahmslos lithiumhaltig.

Es sind also, wie aus den Untersuchungen hervorgeht, **Glimmer**, **Turmalin** und **Psilomelan** diejenigen Mineralien, in denen Lithium am verbreitetsten vorkommt.

Axinit von Burg und Treseburg gab, wie Turmalin, das Borsäurespektrum sehr deutlich.

Salit aus dem Fichtelgebirge, **Diopsid** aus dem Zillerthal, **Hornblende** von Schmiedeberg und **Aktinolit** aus dem Zillerthal zeigten alle nach dem Schmelzen und Befeuchten mit Salzsäure das Calciumspektrum; auſserdem gaben diese Mineralien die Kalium- und Lithiumlinie.

Der gelbe **Vesuvian** von Monzoni zeigte ein deutliches Borsäurespektrum. In der von Rammelsberg veröffentlichten Analyse dieses Materials[1] fand ich davon nichts erwähnt, es muſs demnach angenommen werden, daſs der Borsäuregehalt nur gering ist.[2] Zwei andere Vorkommnisse von Vesuvian, der von Eger (sog. Egeran) und der von Zermatt, gaben das Borsäurespektrum nicht.

---

[1] Rammelsberg, *Mineralchemie*, 602.

[2] Von Jannasch wurde Borsäure bereits in einem Vesuvian vom Wilui aufgefunden.

Das Calciumspektrum zeigte Vesuvian beim blofsen Glühen.

Wolframit von Schlaggenwald und Zinnwald gab beim Einführen in die Leuchtgassauerstoffflamme sehr deutlich eine Linie im Blau und eine schwächere im Indigo. Nachdem ich die Wellenlängen dieser Linien bestimmt hatte, fand ich, dafs selbige nur dem Indium angehören konnten. Darauf untersuchte ich noch andere Vorkommnisse von Wolframit auf Indium, fand aber nur noch in einem aus dem Ural eine annähernd gleiche Menge, wie in dem Zinnwalder und Schlaggenwalder. Mexikanische und französische Wolframite gaben die Indiumlinie nur sehr schwach oder gar nicht.[1]

Von Zinkerzen, die ich ebenfalls auf Indium prüfte, enthielt nur die Zinkblende vom Rammelsberg bei Goslar gröfsere Mengen dieses Metalles, während sich andere Blenden als indiumfrei erwiesen.

Die Zinkblende vom Rammelsberg zeigte neben der Indiumlinie noch das Bleispektrum sehr deutlich.

Sämtliche Zinkblenden, besonders die von Santander, hatten die Eigenschaft, in der Flamme sehr heftig, fast explosionsartig, zu dekrepitieren. Dieser Umstand erschwert die Beobachtung im Leuchtgassauerstoffgebläse beträchtlich. Man kann sich jedoch helfen, wenn man einen Splitter des Minerals vor dem Einbringen in die Gebläseflamme vorsichtig in der Bunsenflamme erwärmt.

Kieselzinkerz und Galmei gaben in der Gebläseflamme kein Spektrum. Ebensowenig war der Galliumgehalt in einer Zinkblende von Bensberg und in anderen galliumhaltigen Blenden zu entdecken. Es scheint sich demzufolge das Gallium in der Leuchtgassauerstoffflamme noch nicht kenntlich zu machen, und erst die bedeutend höhere Temperatur des elektrischen Funkens scheint zu seiner Verflüchtigung auszureichen.

Cerit, Orthit und Fergusonit, die bekannten Cer- und Lanthanmineralien, gaben in der Gebläseflamme kein Spektrum.

Bleiglanz von verschiedenen Fundorten zeigte das Bleispektrum sofort beim Einbringen in die Gebläseflamme höchst glänzend und zeichnete sich durch helles Auftreten der scharfen blauen Linie λ 406 aus. Dasselbe Spektrum erhält man beim Cerussit und Gelbbleierz.

Meneghinit zeigte das Bleispektrum ebenfalls sehr deutlich; das viel schwächere Antimonspektrum wurde allerdings dadurch gänzlich verdeckt.

---

[1] Mit der quantitativen Bestimmung des Indiumgehaltes im Wolframit, der nicht unbedeutend zu sein scheint, bin ich zur Zeit beschäftigt, und denke die Resultate bald veröffentlichen zu können.

Bournonit gab neben der sehr auffallenden Bleireaktion die schon erwähnte charakteristische Kupferlinie λ 510; das Antimonspektrum wurde auch hier durch das Bleispektrum verdeckt.

Malachit mufste erst mit Salzsäure befeuchtet werden, ehe das Kupferspektrum deutlich hervortrat.

Fahlerz zeigte das Kupfer und Bleispektrum sofort.

Silber gab weder als Metall, noch in Verbindungen, wie Chlorsilber, Cyansilber und Silbernitrat, in der Gebläseflamme ein Spektrum. Nach Untersuchungen von MITSCHERLICH geben Cyansilber und Cyanquecksilber in der Knallgasflamme Spektren; mir war es jedoch bei Anwendung des Leuchtgassauerstoffgebläses trotz vielfacher Versuche nicht möglich, von diesen Stoffen ein Spektrum zu erhalten.

Bei Prüfung des Uranpecherzes von Johanngeorgenstadt machte sich aufser Kupfer ein Thalliumgehalt durch die charakteristische grüne Linie λ 534.9 kenntlich. Die Spektren des Bleis, Baryums und Mangans traten im Uranpecherz ebenfalls schwach auf.

Pyrite aus Spanien und aus Röras zeigten die Thalliumlinie sofort beim Einbringen in die Gebläseflamme sehr hell; weniger thalliumhaltig war der Kies von Altenhunden in Westfalen. Der Kies von Schwelm erwies sich als fast thalliumfrei. Die kupferhaltigen Abbrände des Rio-Tinto-Pyrites gaben die Thalliumreaktion nicht mehr, ein Beweis dafür, dafs das Thallium vollständig mit dem Schwefeldioxyd bei der Schwefelsäuredarstellung verflüchtigt wird. Nach Befeuchten mit HCl zeigten die Pyrite die grüne Eisenlinie λ 527.

Spateisenstein gab, mit Salzsäure angefeuchtet, das Mangan- und das Baryumspektrum. Grauspiefsglanz zeigte ebenso wie Antimonpentasulfid und andere Antimonverbindungen das allerdings wenig charakteristische Spektrum des Antimons, dessen Banden gleich denen des Bleis nach der roten Seite des Spektrums abschattiert sind (vergl. Taf. II, No. 8). Metallisches Antimon gab dasselbe Spektrum, aber schwächer.

Die untersuchten Mineralien stammen zum gröfsten Teile aus der Sammlung der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg. Eine nicht unbedeutende Anzahl verdanke ich Herrn Professor Dr. RÜDORFF, Herrn Professor Dr. WITT und Herrn Geheimrat Professor Dr. KLEIN. Es mag mir an dieser Stelle gestattet sein, diesen Herren, sowie Herrn Professor Dr. VOGEL und Herrn Professor Dr. HIRSCHWALD die mir in der bereitwilligsten Weise entgegenkamen, meinen Dank auszusprechen.

Zusammenfassende Schlufsbetrachtungen.

Aus den angeführten Untersuchungen geht hervor, dafs d Prüfung von Mineralien auf spektralanalytischem Wege unter A wendung des Leuchtgassauerstoffgebläses beachtenswerte Vorte bietet, da man, ohne aufzuschliefsen und ohne aufzulösen, die Sto sofort durch einen Blick in den Spektralapparat erkennt und minima Mengen von Elementen, wie **Indium**, **Cäsium**, **Rubidium**, **L thium** und **Thallium** entdeckt, die sich ohne Vorarbeiten in d Bunsenflamme nicht verraten.

Weiter hat sich bei meinen Arbeiten herausgestellt, dafs **L thium**, wenigstens in geringer Menge, eine viel weitere Verbreitu in der Natur hat, als man bisher annahm. Zeigte sich doch d Lithiumlinie mehr oder weniger hell fast in allen untersuchten M neralien und Gesteinen.

Praktisch konnte die Methode bereits zur Feststellung des bish rätselhaft gebliebenen Ursprungs des Lithiumgehaltes in den Sal brunner Mineralwässern angewendet werden.[1]

Um die charakteristischen Merkmale der in der Gebläseflamm erhaltenen Spektren noch einmal zusammenzufassen, sei darauf hi gewiesen, dafs die Linien und Banden im stärker gebrochenen Te des Spektrums sich durch aufserordentliche Leuchtkraft auszeichne und infolgedessen gerade die in der Bunsenflamme schwer sich baren blauen und violetten Linien für die Erkennung der Element Bedeutung gewinnen.

Dieses hervorragende Auftreten der erwähnten Linien bei A wendung der Gebläseflamme ist ein Beweis für den eingangs a geführten Satz, dafs bei Zunahme der Temperatur die Linien i stärker gebrochenen Teil des Spektrums an Leuchtkraft gewinne

Wegen der leichten Ausführbarkeit und der unübertroffene Schärfe scheint diese Untersuchungsmethode besonders geeignet, u in möglichst kurzer Zeit einen Aufschlufs über die chemische Nat eines Minerals zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im spektralanalytischen Labora torium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführ

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1893.

---

[1] Dr. Dathe, *Geologische Beschreibung der Umgebung von Salzbrunn.*

Über die Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Molybdän und metallisches Wolfram.

Von

EDGAR F. SMITH und VICKERS OBERHOLTZER.

Nachdem wir die beiden obigen Metalle sorgfältig dargestellt und uns von ihrer aufserordentlichen Reinheit überzeugt hatten, schien es uns von Interesse, ihr Verhalten gegen Einwirkung verschiedener Gase bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten. Zunächst stellten wir ihr Verhalten in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas fest. Die Temperatur wurde bis zur Rotglühhitze gesteigert, ohne dafs jedoch irgend eine Einwirkung stattfand. Ebenso blieben beide Metalle unverändert, als sie in einem lebhaften Strome trockenen Ammoniakgases bis zur Rotglut erhitzt wurden. Die Zeitdauer, während welcher die erwähnten Gase über die erhitzten Metalle geleitet wurden, betrug in jedem Falle eine Stunde.

Unser nächster Versuch bestand darin, das Verhalten dieser beiden Metalle in einer Atmosphäre von Carbonylchlorid ($COCl_2$) festzustellen. Letztere Verbindung stellten wir dar, indem wir sorgfältig getrocknetes Chlorgas im Verein mit überschüssigem Kohlenoxydgas bei Rotglut durch eine mit Knochenasche gefüllte Röhre aus böhmischem Glase leiteten. Die Luft in der Röhre wurde zunächst vermittelst Wasserstoff ausgetrieben, das Metall in diesem Gase erhitzt, sodann Kohlendioxydgas eingeleitet, um den Wasserstoff auszutreiben, und endlich die Röhre mit dem Apparate verbunden, in welchem das Carbonylchlorid entwickelt wurde.

Einwirkung von Carbonylchlorid auf Molybdän.

Das Metall befand sich in einem Porzellanschiffchen. Die Reaktion begann bei einem zwischen 150—200° C. variierenden Wärmegrade. Es bildete sich ein dunkelrot gefärbter Dampf, welcher sich in den kühleren Teilen der Röhre zu Tropfen kondensierte. Die Einwirkung des Gases wurde fortgesetzt, bis kein Molybdän mehr in dem Schiffchen vorhanden war. Nach völliger Abkühlung der Verbrennungsröhre war die Flüssigkeit im vorderen Teile derselben von ganz dicker, gallertartiger Konsistenz. Sobald dieselbe der Luft ausgesetzt wurde, nahm sie eine feste Konsistenz an und bedeckte sich an der Oberfläche mit einer leichten, weifsen, wolligen Substanz. Diese feste Masse wurde im Kohlensäurestrom, Kohlen-

oxydgas- und Stickstoffstrom sublimiert, ohne augenscheinlich zerse zu werden, jedoch ergab sich, dafs das Schiffchen, nach (Sublimierung im Kohlenoxydgasstrome, einen harten schwarz Rückstand enthielt, dessen Analyse die Gegenwart von 32.97 metallischen Molybdäns ergab. Die Menge dieses Materials war gering, dafs wir bei der Darstellung eines genügenden Betra (0.0663 g) für diese Bestimmung allein viel Zeit verloren und u daher gezwungen sahen, die Feststellung des Chlor- und Kohlenst gehaltes vorläufig aufzugeben.

Die oben erwähnte gallertartige Verbindung schmilzt unt 100° C. Unter gewissen Bedingungen, die wir jedoch nicht g nügend feststellen konnten, ist das Produkt von vornherein v fester Konsistenz, sowie brüchig und kann von den Seiten (Röhre, auf die es sich niedergeschlagen hat, mit Leichtigk abgeschabt werden. Es ist allem Anscheine nach beständiger, die gallertartige Masse. Beide Modifikationen zersetzen sich b Berührung mit Wasser sehr energisch, wobei Carbonylchlo und Salzsäure gleichzeitig in Freiheit gesetzt wurden. Dies Verhalten machte die Bestimmung des Chlorgehaltes äufserst schwier

Wir analysierten beide Modifikationen und geben einige weni Resultate, welche wir bei Verwendung des festen unkrystallinische rotbraun gefärbten Produktes erhielten.

Molybdänbestimmung.

1. 0.1636 g Substanz gaben 0.0873 g MoO_3 = 35.59 % Mo,
2. 0.1182 „ „ „ 0.0626 g „ = 35.29 % „
3. 0.3867 „ „ „ 0.2073 g „ = 35.74 % „

Die gallertartige Modifikation enthielt etwas weniger Molybdän, jedoch a nähernd in Mengen, wie soeben angegeben.

Der Durchschnitt dieser Prozente an Molybdän beträgt **35.54 %.**

Chlorbestimmung.

1. 0.0927 g Substanz gaben 0.2015 g AgCl = 53.75 % Cl,
2. 0.0321 g „ „ 0.0694 g „ = 53.46 % „
3. 0.1864 g „ „ 0.3940 g „ = 52.27 % „

Der Durchschnitt dieser Resultate beträgt **53.16 % Chlor.** Es mufs h erwähnt werden, dafs bei der dritten Analyse ein geringer Verlust an Ch eintrat, als das Material mit Wasser in Berührung gebracht wurde.

Beim Zusammenfassen der Resultate ergiebt sich nun ei Differenz von 11.30 %, welche vielleicht als Sauerstoff zu b trachten ist. Nach dieser Annahme ergiebt sich das Atomverhältn 1Mo : 2O und 4Cl. Dies entspricht nicht der Zusammensetzu irgend eines bekannnten Molybdänoxychlorids. Ferner müssen v

bemerken, dafs wir bei Verwendung eines im Stickstoffstrom sublimierten und wiedersublimierten Produktes, von dem sich mit gutem Grunde annehmen liefs, dafs es kein Carbonylchlorid mehr enthielte — welches allem Anschein nach reine Produkt wir zur Analyse verwandten, indem wir es in einem Strome von Sauerstoff verbrannten und wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoffes verfuhren —, mehrere Male 5% Kohlenoxydgas erhielten. Wäre das zur Prüfung verwandte Produkt ein wahres und reines Molybdäncarbonylderivat $Mo(CO)Cl_4$ gewesen, so hätten wir etwa 11% Kohlenoxydgas erhalten. Qualitative Versuche derselben Art, d. h. Verbrennen des Produktes in einem Strome reinen Sauerstoffes und Einleiten der gebildeten Gase in Kalkwasser, ergaben ebenfalls die Gegenwart von Kohlendioxyd. Das Produkt ist kein reines Carbonylderivat, jedoch sind wir fest überzeugt, dafs ein solches in der Mischung vorhanden ist, und dafs aller Wahrscheinlichkeit nach $MoOCl_4$ die verunreinigende oder beigemischte Substanz ist, denn wir beobachteten häufig, dafs das rotbraune Pulver allmählich eine grünliche Farbe annahm, wenn Luftteilchen damit in Berührung kamen. Angenommen, die Substanz, welche wir analysierten, sei eine Mischung eines Moleküls Molybdänoxychlorid ($MoOCl_4$) und eines Moleküls Molybdäncarbonyl $Mo(CO)Cl_4$ gewesen, so ergeben sich theoretische Zahlen, welche nahezu den von uns durch die Analyse erhaltenen Resultaten entsprechen.

Es ist unsere Absicht, sobald Zeit und Gelegenheit günstig sind, den angedeuteten Plan unserer Untersuchung weiter zu ververfolgen und zu versuchen, das Carbonylderivat entweder zu isolieren und seine wirkliche Existenz nachzuweisen, oder einen Grund für die eigentümlichen Resultate, welche wir in der vorliegenden Arbeit anführten, zu finden. Indem wir daher alle weiteren Spekulationen in Bezug auf die wahre Beschaffenheit unseres Molybdänproduktes beiseite setzen, wollen wir übergehen zur

Einwirkung von Carbonylchlorid auf Wolfram.

Das Gas wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie vorher angegeben, und das Metall genau so dem Gasstrome ausgesetzt, wie bei der Verwendung von Molybdän. Beim Erhitzen des Schiffchens nebst Inhalt auf gelinde Rotglühhitze und gleichzeitigen Einleiten eines lebhaften Stromes des Gases in die Röhre sublimierten orangefarbige, nadelförmige Krystalle über das Schiffchen hinaus. Nach Verlauf einer Stunde war alles metallische Wolfram ver-

schwunden, mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes i Schiffchen. Nach Abkühlenlassen der Verbrennungsröhre neb Inhalt wurde das orangefarbige Sublimat aus der Röhre entfen und im Stickstoffstrome sublimiert. Eine Untersuchung des in dei Schiffchen enthaltenen schwarzen Rückstandes ergab, dafs derselb aus reinem Kohlenstoff bestand.

Derselbe hatte genau das Ansehen von Rufs. Analysen de gereinigten orangefarbigen Derivats ergaben, dafs es Wolfram oxychlorid war.

Wolframbestimmung.

1. 0.1076 g Substanz gaben 0.0729 g WO_3 = 53.76% W
2. 0.0300 g „ „ 0.0438 g „ = 54.30% „

Chlorbestimmung.

1. 0.1120 g Substanz gaben 0.1935 g AgCl = 42.72% Cl
2. 0.2114 g „ „ 0.3577 g „ = 41.25% „

Bei der Chlorbestimmung erhitzten wir das Material im Luftstrome u leiteten die entweichenden Gase durch eine Lösung salpetersauren Silbers. Der Theorie gemäfs enthält die Verbindung $WOCl_4$ 53.80% W und 41.52%

Obige Resultate lassen kaum noch Zweifel über die Einwirku von Carbonylchlorid auf erwärmtes metallisches Wolfram und zeig aufserdem an, dafs ein Oxychlorid sehr wohl in dem Molybdänpräpar welches wir in den vorhergehenden Zeilen beschrieben haben, gege wärtig sein konnte.

Hierauf untersuchten wir das Verhalten der beiden Meta beim Erhitzen in einer Dampfatmosphäre von Chlorschwefel (S_2Cl Zu diesem Zwecke wurde eine kleine, flüssigen Chlorschwefel ei haltende Flasche mit einer etwa 20 Zoll langen Verbrennungsröh aus böhmischem Glase verbunden, welche in einen Vorlegekolb mündete. Kohlensäure wurde zunächst durch den ganzen Appa geleitet und als alle Luft ausgetrieben war, die den Chlorschwe enthaltende Flasche gelinde erwärmt, während das Einleiten v Kohlensäure fortgesetzt wurde. Auf diese Weise kamen die Dämp mit den in Schiffchen ausgesetzten Metallen in Berührung. D Überschufs von Chlorschwefel wurde im Vorlegekolben kondensi und gesammelt.

Einwirkung von Chlorschwefel in Dampfform auf Molybdän.

Bei niedrigem Wärmegrade bildete sich ein gelblich weifs krystallinisches Sublimat, und Schwefel schied sich ab. Das kryst linische Produkt enthielt keinen Schwefel. Sobald die Bildung d

selben aufhörte, wurde es entfernt und die Wärme gesteigert, bis das Schiffchen sowohl wie sein Inhalt rotglühend waren, worauf weitere Einwirkung stattfand. Ein rötlichbraun gefärbtes und völlig amorphes Sublimat trat auf. Ein langsamer Strom von Kohlensäure, welcher anhaltend durch den Apparat strich, entführte einen Überschufs an Chlorschwefel. Gleichzeitig mit dem amorphen braunen Material bildete sich ein weifses, wolliges und sehr flüchtiges Produkt, welch' ersteres von letzterem durch gelindes Erhitzen im Kohlensäurestrome befreit wurde. Das amorphe Produkt wurde mehrere Male im Kohlensäurestrome erwärmt, und zwar wurde dieses Verfahren so häufig wiederholt, als notwendig erschien, um jede Spur von Chlorschwefel, die damit vermengt sein möchte, zu entfernen. Es wurde dann analysiert. Sublimieren im Kohlenoxydstrome wurde versucht, jedoch erfolgte dabei teilweise Zersetzung unter augenscheinlicher Bildung einer schwarzen Masse, welche im allgemeinen Ansehen und Verhalten dem Molybdänit sehr ähnlich war. Das rotbraune Material erwies sich als beständig in der Luft und als unlöslich im Wasser und in Alkali. Konzentrierte Salpetersäure löste es nach einigem Stehen vollständig auf.

Der S-Gehalt wurde bestimmt durch Erhitzen einer abgewogenen Quantität im O-Strome und Durchleiten der gebildeten SO_2 durch Br-haltige HCl. Der S wurde endlich in der Form von $BaSO_4$ gewogen.

Molybdänbestimmung.

1. 0.1009 g Substanz gaben 0.0680 g MoO_3 = 44.93 % Mo
2. 0.0811 g „ „ 0.0556 g „ = 45.69 % „
3. 0.1094 g „ „ 0.0759 g „ = 44.78 % „

Der Durchschnitt dieser Prozente ist **45.13** %.

Chlorbestimmung.

1. 0.1076 g Substanz gaben 0.1333 g AgCl = 30.63 % Cl
2. 0.1185 g „ „ 0.1422 g „ = 29.70 % „

Der Durchschnitt dieser Resultate ist **30.16** % Cl.

Schwefelbestimmung.

1. 0.1090 g Substanz gaben 0.1945 g $BaSO_4$ = 24.53 % S
2. 0.1855 g „ „ 0.3289 g „ = 24.37 % „

Der Durchschnitt dieser Resultate ist **24.45** % S.

Die Formel, die sich aus diesen Zahlen ableiten läfst, ist $Mo_5S_8Cl_9$.

Die Theorie verlangt 45.47 % Mo, 24.25 % S und 30.27 % Cl, mit welchen Zahlen unsere analytischen Resultate sehr wohl übereinstimmen. Wir müssen eben diese Verbindung als ein ungesättigtes Molybdänderivat betrachten, welches sich durch die Annahme erklären läfst, dafs Schwefel für äquivalente Beträge von Chlor in 5 Mol. von Molybdänpentachlorid substituiert worden ist.

Einwirkung von Chlorschwefel in Dampfform auf metallisches Wolfram.

Ein dunkelrotes krystallinisches Sublimat bildet sich, wenn Chlorschwefeldämpfe über gelinde erhitztes Wolfram geleitet werden. Diese Verbindung verflüchtigt sich leicht und ist in Chlorschwefel löslich, von welchem es nur schwierig zu trennen ist. Das erste Sublimat wurde wiederholt sublimiert, bis nur ein krystallinisches Produkt zurückblieb. Dies erwies sich an der Luft sehr unbeständig, verlor seine Farbe und wurde ganz energisch von Wasser zersetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Wolframsäure.

Der S-Gehalt wurde auf dieselbe Weise bestimmt, wie bei dem vorhergehenden Mo-Derivat, während das W und Cl auf gewöhnliche Weise festgestellt wurden mit der Vorsicht in Bezug auf letztere Bestimmung, dafs der beim Einführen des Präparates in Wasser eintretende Verlust auf ein Minimum reduziert wurde.

Wolframbestimmung.

1.	0.1157 g	Substanz gaben	0.0618 g	WO_3	= 42.38 % W
2.	0.0973 g	„ „	0.0510 g	„	= 41.59 % „
3.	0.1507 g	„ „	0.0814 g	„	= 42.19 % „
4.	0.1572 g	„ „	0.0838 g	„	= 42.19 % „

Der Durchschnitt dieser Prozente ist 42.12 % W.

Schwefelbestimmung.

1.	0.1699 g	Substanz gaben	0.3136 g	$BaSO_4$	= 25.38 % S
2.	0.1737 g	„ „	0.3236 g	„	= 26.03 % „

Der Durchschnitt dieser Prozente ist 25.70 %.

Chlorbestimmung.

1.	0.0631 g	Substanz gaben	0.0734 g	AgCl	= 31.93 % Cl
2.	0.0988 g	„ „	0.1274 g	„	= 31.88 % „
3.	0.1478 g	„ „	0.1867 g	„	= 31.24 % „

Der Durchschnitt dieser Bestimmungen beträgt 31.68 % Cl.

Indem wir die Durchschnittszahlen obiger Resultate anwenden, ergiebt sich als empirische Formel dieses neuen Derivates $W_2S_7Cl_8$, welche wir auf folgende Weise ausdrücken würden:

$$W_2S_3Cl_4 + 2S_2Cl_2.$$

Die Theorie verlangt in diesem Falle: 42.039 % W, 25.57 % S und 32.42 % Cl. Ähnlich, wie das Molybdänderivat, mag es als ein ungesättigtes Sulfochlorid betrachtet werden, abgeleitet von 2 Mol. des Pentachlorids durch Substitution von Schwefel für Chlor und aufserdem verbunden mit Chlorschwefel.

Das Studium des Verhaltens von Molybdän und Wolfram in Atmosphären anderer Gase wird in Zukunft in diesem Laboratorium fortgesetzt werden.

Universität von Pennsylvanien, Philadelphia, 10. Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1893.

Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären.

Von

R. D. Phookan.

Mit 1 Figur im Text.

II. Abhandlung.

Meine letzten Untersuchungen auf diesem Gebiete[1] führten zu dem Ergebnisse, dafs bei der Vergasung von Körpern in Gasatmosphären eine nahe, wenn auch keine einfach zahlenmäfsige Beziehung besteht zwischen der Verdampfungsgeschwindigkeit der vergasten Körper und dem spezifischen Gewicht der umgebenden Gasatmosphäre. Dieser Zusammenhang fehlt aber merkwürdigerweise vollständig bei Anwendung von Dampfatmosphären.

Wie schon in der ersten Arbeit erwähnt wurde, vergast ein Körper in Atmosphären von Dämpfen verschiedenen spezifischen Gewichts in einer und derselben Zeit.

Dieses Ergebnis ist so auffallend, dafs man an der Richtigkeit des Befundes zweifeln könnte, wenn sich nicht die möglichen Einwände bezüglich der Fehlerquellen beseitigen liefsen.

Die Aufgabe der folgenden Experimente war zunächst, dieselben zu berücksichtigen und sie durch geeignete Abänderung des Apparates zu beseitigen und die Richtigkeit des früher erhaltenen Resultates zu prüfen.

Eine denkbare Fehlerquelle, welche die Anomalie verursachen könnte, konnte vielleicht liegen in der möglicherweise raschverlaufenden Diffusion zwischen dem Dampf in der Birne und der Luft in der oberen Kammer. Es lag daher der Wunsch nahe, bei den folgenden Versuchen die Anwendung von Luft ganz auszuschliefsen und die verdrängten Dämpfe selbst in einem innerhalb des Dampfmantels angebrachten und durch Wasserdampf auf gleicher Temperatur erhaltenen Mefsrohr aufzufangen.

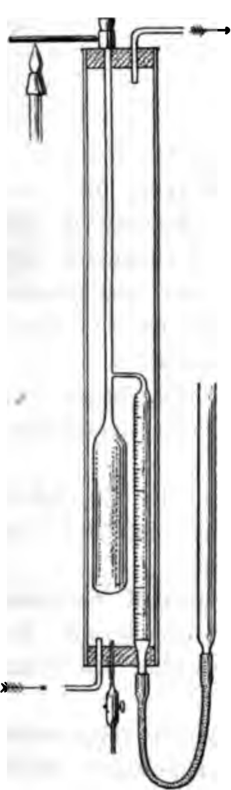
Dazu wurde ein Apparat konstruiert, welcher den von Edmund Thiele[2] benutzten in einfacherer Form darstellt, und welcher aus der nebenstehenden Abbildung ersichtlich sein wird.

[1] *Diese Zeitschr.* [1892] 2. — [2] *Diese Zeitschr.* 1, 277.

Die Länge der Birne	21	cm
Inhalt	154	ccm
Länge des Halses	63	cm
Weite	0.6	„

Entfernung des kapillaren Verbindungsrohres von der Birne 8.5 cm.

Bei den ersten Versuchen mit diesem modifizierten Apparate ergaben sich bald durch das Auftreten abweichender Werte einige andere Mängel. Die Beseitigung derselben nahm über hundert Versuche in Anspruch; eine eingehende Beschreibung derselben würde zu weitläufig sein. Da aber bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen die Entdeckung und Beseitigung der Fehlerquellen oft instruktiver ist, als das Endresultat selbst, möge es gestattet sein, dieselben hier ganz kurz zu besprechen.



Ein Teil des Apparates, welcher das obere Ende der Dampfdichtebestimmungsröhre bildet, mufs selbstverständlich aus dem Dampfmantel herausragen. Um die Kondensation der verdrängten Dämpfe in demselben zu vermeiden, wurde dieser Teil möglichst kurz gemacht und mittelst eines breiten dichtpassenden Kupferringes und daran angelöteten dicken Kupferstabes ungefähr auf 100° C. erhitzt.

Zur vollständigen Entfernung der Luft aus dem Apparate wurde die Birne mit der betreffenden Flüssigkeit, deren Dämpfe als Atmosphäre dienen sollten, bis zur Hälfte gefüllt und dann die Flüssigkeit abdestilliert.

Unterdessen wurde auch die im Mefsrohr befindliche Luft durch Hebung des Kompensationsrohres, in welchem sich Quecksilber befand, ausgetrieben.

Eine kleine Menge Luft tritt beim Einwerfen der zu vergasenden Substanz durch das Öffnen des Stopfens in den Apparat ein; doch ist dieselbe wohl kaum im stande, während der kurzen Dauer des Versuches durch das halbmeterlange enge Rohr bis in die Birne zu diffundieren und Störungen zu verursachen.

Die Versuche wurden sonst in gleicher Weise, wie früher, angestellt.

Die zu verdampfende, in kleinem cylindrischen Eimerchen von Woodscher Legierung eingewogene Substanz war, wie vorher, der *n*-Propyl-Alkohol; die Erhitzung geschah stets in Wasserdampf.

Beim Verdampfen gaben indes die ersten Versuche keine übereinstimmenden Zahlen für die Verdampfungszeit und lieferten aufserdem ein gröfseres Dampfvolumen, als theoretisch berechnet war.

Die Ursache dieser Unregelmäfsigkeit ist darin zu suchen, dafs das kalte Eimerchen beim Hineinfallen Dämpfe von der umgebenden Atmosphäre an seiner Oberfläche kondensiert. Dieses Kondensat verdampft nachher mit der eigentlichen Substanz und liefert unregelmäfsige Werte. Dieser Fehler wurde beseitigt, indem man das Eimerchen samt der gewogenen Substanz mit einem gut schliefsenden Korkstöpsel verschlofs und in einem Thermostaten erwärmte. Die Temperatur des letzteren darf den Schmelzpunkt des Woodschen Metalles nicht überschreiten und mufs doch über dem Siedepunkt der als Atmosphäre dienenden Flüssigkeit liegen. Beim Versuche selbst wurde das Eimerchen ohne Stöpsel hineingeworfen.

Um zu konstatieren, ob durch das Erhitzen des Eimerchens Substanz verloren geht, wurden Kontrollversuche mit 6 Eimerchen angestellt, und zwar in der Weise, dafs dieselben nach etwa 10 Minuten langem Erhitzen geöffnet und wieder geschlossen und nach dem Abkühlen gewogen wurden. Die Wägungen zeigten keinen Gewichtsverlust.

Ein anderer Grund für die Unregelmäfsigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit lag in der Schicht des Woodschen Metalles, welche zur Vermeidung des ungleichmäsigen Schmelzens der Eimerchen sich am Boden der Birne befand.

Durch die oxydierende Wirkung der Luft, welche zur Entfernung der verbrauchten Dämpfe nach jedem Versuche durch den Apparat durchgesaugt wurde, überzog sich die Oberfläche des Metalles mit einer rauhen und zähen Schicht, auf der die Eimerchen bald rascher und bald langsamer schmolzen. Deshalb wurde das Woodsche Metall durch Quecksilber ersetzt. Da dasselbe auf die Dauer sich auch als unbrauchbar erwies, so wurde es bei den folgenden Versuchen jedesmal erneuert.

Als Sperrflüssigkeit diente ebenfalls Quecksilber; andere, leichtere Flüssigkeiten, wie hochsiedendes Petroleum oder bei 100° gesättigte Chlorcalcium-Lösung, liefsen sich nicht verwenden; die eine wegen ihres Lösungsvermögens für manche Dämpfe, die andere wegen der unvermeidlichen Entwickelung geringer Mengen von Wasserdampf,

welcher durch das kapillare Verbindungsrohr in den Apparat hineindiffundierte und sich an dem vorbeifallenden und verhältnismäfsig kalten Eimerchen kondensierte.

Bezüglich der Regulierung des Druckes im Apparate sei noch bemerkt, dafs kleine, durch das Heben und Senken des Kompensationsrohres veranlafste Druckveränderungen keinen Einflufs auf die Verdampfungszeit ausübten. Es wurde stets dasselbe Resultat erhalten, gleichgültig, ob unter dem Enddruck von 8 bis 9 cm Quecksilber, welcher ungefähr der Zunahme des Dampfvolumens im Apparate entspricht, oder ob unter wenig vermindertem oder mittlerem Druck gearbeitet wurde.

Nach der Beseitigung der oben erwähnten Fehlerquellen glaube ich, dafs nunmehr die Daten der folgenden Versuche die Richtigkeit des früher erhaltenen Ergebnisses bestätigen:

Dafs die Dämpfe bezüglich der Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern, welche in denselben vergast werden, sich anders verhalten, als die Gase.

In den folgenden Versuchen wurde der Luftdruck nicht berücksichtigt und zur Kontrolle für die Dampfdichte nur das Volumen gemessen.

Das theoretisch berechnete Dampfvolumen von 0.0268 g n-Propylalkohol bei 100° und 760 mm ist 13.67 ccm.

Es bedeutet:

s = die angewendete Substanz,
v = das Volumen des verdrängten Dampfes in Kubikcentimetern,
t'' = Verdampfungsgeschwindigkeit in Sekunden.

Atmosphäre = Methylalkoholdampf.

1.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 14.3$
2.	$s = 0.0264$	$t'' = 13$	$v = 14.3$
3.	$s = 0.0267$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 13—14$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
6.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Ätherdampf.

1.	$s = 0.0267$	$t'' = 12$	$v = 14.5$
2.	$s = 0.0267$	$t'' = 12$	$v = 13.7$
3.	$s = 0.0264$	$t'' = 12$	$v = 14.2$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 12$	$v = 14.3$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 12$	$v = 14.5$
6.	$s = 0.0265$	$t'' = 12$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Chloroformdampf.

1.	$s = 0.0267$	$t'' = 14$	$v = 14.5$
2.	$s = 0.0266$	$t'' = 14$	$v = 14.5$
3.	$s = 0.0264$	$t'' = 13$	$v = 14.2$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
6.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Perchlormethandampf.

1.	$s = 0.0268$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
2.	$s = 0.0267$	$t'' = 13$	$v = 15.0$
3.	$s = 0.0264$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 15.0$
5.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
6.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Wasserstoff.

1.	$s = 0.0264$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
2.	$s = 0.0266$	$t'' = 14$	$v = 14\ 7$
3.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Luft.

1.	$s = 0.0267$	$t'' = 23$	$v = 14.7$
2.	$s = 0.0264$	$t'' = 23$	$v = 14.5$
3.	$s = 0.0265$	$t'' = 23$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 23$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 23$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Kohlensäure.

1.	$s = 0.0266$	$t'' = 26$	$v = 14.7$
2.	$s = 0.0267$	$t'' = 27$	$v = 14.6$
3.	$s = 0.0265$	$t'' = 26$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 26$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 26$	$v = 14.5$

In ihren physikalischen Eigenschaften sind die Dämpfe, wenn sie nicht zu nahe ihrem Kondensationspunkt liegen, den Gasen ähnlich. Weshalb aber dieselben sich in den obigen Versuchen anders verhalten, ist schwer zu erklären. Immerhin ist hier ein gewisser Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen vorhanden, nämlich der, daſs die Gase sich sehr weit über ihrer Kondensationstemperatur befinden, die Dämpfe dagegen in der Nähe derselben. Vielleicht müssen die Dämpfe gewisse Molekurgeschwindigkeit erreichen, um sich in den obigen Versuchen den Gasen analog verhalten zu können.

Es ist deshalb von Interesse, die Versuche mit den Dämpfen bei einer Temperatur anzustellen, die sehr hoch über ihrem Siedepunkt liegt. Durch Luftheizung mittelst eines Thermostaten von Meterhöhe ist eine konstante Temperatur von 400—500° kaum herzustellen.

Dämpfe hochsiedender Körper, z. B. die des Schwefels, würden sich viel mehr dazu eignen; aber das würde Apparate von sehr bedeutenden Dimensionen verlangen, wie sie im Laboratorium nicht ohne Schwierigkeit herzustellen sind.

Ich bin zur Zeit durch äufsere Umstände verhindert, die Idee weiter zu verfolgen, und schliefse diese Abhandlung, indem ich Herrn Prof. Victor Meyer für seinen Rat und seine liebenswürdige Unterstützung nochmals meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1893.

———

Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums.

Von

GERHARD KRÜSS und CONRAD VOLK.

Erste Mitteilung.

Gegenstand einer Reihe von uns angestellter Versuche war, zu ɪrsuchen, ob das Thorium nicht nur vierwertig, sondern eventuell ı mit geringerer Valenz in Verbindungen eintreten könne. Aller- s hat man im Thoriumdioxyd einen in chemischer Beziehung ıst schwerfälligen Körper vor sich. Auch steht das Thorium in r Hauptgruppe, und die Glieder der ersten drei Hauptgruppen tzen keine hervortretende Neigung, mit einer niederen Wertig- als mit der Gruppenvalenz aufzutreten; die Mannigfaltigkeit Valenz zeigt sich zunächst lediglich in den Nebengruppen. Von vierten Gruppe an beginnen jedoch auch in den Hauptgruppen Oxydationsstufen der Elemente mannigfaltiger zu werden, und ɪrschien die Existenz niedriger Thoriumverbindungen nicht aus- hlossen. Ohne Zweifel sind schon wiederholt Versuche in dieser ıtung angestellt worden, jedoch ohne Erfolg. Vielleicht nur in m Falle wurde die Verbindung eines zweiwertigen Thoriums lten. CL. WINKLER beobachtete,[1] dafs ein Gemenge von Thor- und Magnesium bei höherer Temperatur in einer Wasser- atmosphäre Wasserstoff absorbiert und ein entzündliches ktionsprodukt liefert, das bis zu 0.5% Wasserstoff enthielt; aus schliefst CL. WINKLER, dafs das Reaktionsprodukt einen riumwasserstoff ThH_2 enthalten habe. Die Isolierung eines der- gen Körpers wurde nicht durchgeführt; ferner konnte die tenz eines Thoriummonoxydes bisher nicht nachgewiesen len. Wir wandten deshalb unsere Aufmerksamkeit zunächst den wefelverbindungen des Thoriums zu, welche nur sehr unvoll- mmen untersucht sind.

Die ersten Angaben über die Bildung von Schwefelthorium ver- ken wir BERZELIUS, welcher in einer kurzen Mitteilung über die

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 885—887.

Chemie des Thoriums berichtet:[1] „Auch beim Erhitzen im Schwefe gas verbrennt das Thorium zu Schwefelthorium; dasselbe ist dunke gelb, verbrennt an der Luft ohne heftige Feuererscheinung und wir von keiner anderen Säure als von Königswasser aufgelöst.“

Weitere Mitteilungen über die Schwefelverbindungen des Thorium machte CHYDENIUS, welcher aus Oxalat dargestellte Thorerde in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Wasserstoffstrom bei hoher Weifsglut erhitzte und so ein schwarzes Produkt, nach seiner Angabe Schwefelthorium, — ThS_2 — erhielt. CHYDENIUS[2] folgert diese Zusammensetzung lediglich aus zwei Thorerdebestimmungen; Schwefe wurde in diesem Sulfid quantitativ nicht bestimmt. Trotzdem ist das CHYDENIUSsche Schwefelthorium mit der Formel ThS_2 in eine Reihe von Lehrbüchern übergegangen; es wird als schwarzes Pulver beschrieben, welches beim Zerdrücken grau und metallglänzend wird. Wendet man zur Darstellung des Schwefelthoriums aus Thorerde, Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff schwächere Glühhitze an, so erhält man nach CHYDENIUS ein Thoriumoxysulfid von der Formel $ThS_2.2ThO_2$; auch zur Bestätigung dieser Zusammensetzung wurden keine Schwefelbestimmungen ausgeführt.

P. CLEVE[3] scheint das Schwefelthorium von BERZELIUS und CHYDENIUS erhalten zu haben und schreibt demselben die Formel ThS_2 zu, während er das Oxysulfid $Th_3O_4S_2$ mit einem Fragezeichen aufführt.

Zunächst versuchten wir, unabhängig von obigen Methoden durch Erhitzen von Thoriumchlorid im Schwefelwasserstoffstrom zu einem Sulfid zu gelangen. Freies Thoriumchlorid erschien hierzu nicht geeignet wegen der Schwierigkeit, gröfsere Mengen desselben darzustellen. Es wurde deshalb Thoriumchloridlösung mit überschüssigem Chlorkalium eingedampft, das ausgeschiedene Produkt bei 100^0 getrocknet und in Porzellanschiffchen zum Erhitzen im H_2S-Strom im schwer schmelzbaren Rohre verwendet. Durch stundenlanges Durchleiten von trockener Kohlensäure wurde die Luft zunächst möglichst verdrängt und dann reiner, trockener Schwefelwasserstoff längere Zeit über das Doppelsalz geleitet. Hierauf erhitzte man zuerst sehr allmählich, um geringe Mengen noch vorhandenen Wassers auszutreiben; dann wurde die Temperatur gesteigert, wobe

---

[1] *Jahresbericht,* 10. Jahrg. 99.

[2] *Kemisk undersökning of thorjord och thorsalter.* Helsingfors 1861. *Pogg. Ann.* **119**, 43; J. B. [1863] 194.

[3] *Bihang Till K., Svenska Vet.-Akad. Handl.* [6] **2**, 24.

das Produkt eine dunklere, graugelbe Farbe annahm. Nach dreistündigem Erhitzen liefs man im Schwefelwasserstoffstrome erkalten, brachte das Schiffchen zur Wägung und wiederholte das Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome und Wägen, bis der Inhalt des Schiffchens keine Gewichtszunahme mehr zeigte.

Hierauf versuchte man die Gesamtmasse zu analysieren, um nach Abzug des im Gemisch noch vorhandenen Chlorkaliums den Gehalt und die Zusammensetzung des Schwefelthoriums zu ermitteln.

Eine gröfsere Anzahl derartiger Analysen führte zu keinem endgültigen Resultat, da das Chlorkalium durch den Schwefelwasserstoff in wechselnder Menge bei der hohen Temperatur angegriffen schien.[1] Deshalb behandelte man bei den folgenden Versuchen das Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff auf Kaliumthoriumchlorid mit Wasser, um alles überschüssige Chlorkalium und eventuell vorhandenes Schwefelkalium zu entfernen. Nach darauffolgendem Auswaschen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. und Trocknen bei 100° zeigte das erhaltene Schwefelthorium eine etwas heller gelbe Farbe. Das Produkt zeigte sich bei qualitativer Analyse frei von Kalium und Chlor und lieferte bei quantitativer Untersuchung folgende Resultate. In 100 Teilen wurden gefunden:

	1.	2.	3.	Mittel
Th	84.8	84.5	84.3	84.6
S	9.8	9.6	9.3	9.6

Zur Analyse war die Substanz mit rauchender, selbstdestillierter, schwefelsäurefreier Salpetersäure oxydiert worden, die Lösung mit viel Wasser verdünnt, mit überschüssigem Ammoniak gefällt und das ausgefallene Thoriumhydroxyd einige Zeit noch mit Ammoniak digeriert worden. Das Hydroxyd wurde in Thorerde übergeführt und im Filtrate die Schwefelsäure in üblicher Weise als Baryumsulfat ermittelt.

Nach obigen Bestimmungen verhalten sich im vorliegendem Schwefelthorium:

$$\mathrm{Th}:\mathrm{S}=\frac{84.6}{232}:\frac{9.6}{32}=0.365:0.300=1:0.82.$$

Wahrscheinlich infolge eines Thorerdegehaltes des vorliegenden Sulfides wurde das Verhältnis von Th : S nicht ganz = 1 : 1, sondern ein etwas geringerer Schwefelgehalt gefunden. Keinenfalls ergab sich direkt eine Zusammensetzung von ThS_2 für das vorliegende gelbe Schwefelthorium, und es bleibt einstweilen noch die Frage offen, ob

[1] Vergl. auch A Vogel, *Schw.* 21, 71.



sich hierbei ein Sulfür ThS, oder ein Oxysulfid ThOS bildet. suche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange.[1]

Zugleich möchten wir Mitteilung machen über die Untersu des schon oben erwähnten schwarzen Schwefelthoriums. CHYDENIUS wurde reines Thoriumoxalat zu Oxyd verglüht, dies Schiffchen in einem mit Schwefelkohlenstoff geschwängerten Wasse strome in analoger Weise wie oben das Kaliumthoriumchlorid er auch hier war durch stundenlanges Hindurchleiten von Kohlen durch das Rohr die Luft schon vor dem eigentlichen Beginn Versuches möglichst entfernt worden. Hierauf erhitzte man zun gelinde im CS_2-Strome, dann einige Stunden stärker bis zur Gew konstanz. Die weifse Thorerde wurde allmählich dunkler schliefslich vollständig schwarz. Es wurde erkannt, dafs dur kein schwarzes Schwefelthorium entsteht, sondern, dafs bei d Reaktion aus dem Schwefelkohlenstoff sich Kohle ausschied und ein Gemenge von Kohlenstoff und einem Thoriumsulfid in schwarzen CHYDENIUSschen Schwefelthorium vorlag. Dieses ers nicht besonders auffallend, zumal man die Eigenschaft des Schv kohlenstoffes, sich bei Rotglut unter Graphit- und Schwefelabsche zu zersetzen, kennt. In der That war ein geringer Schwefelbes am Ende des Rohres zu sehen, und nicht nur im gebildeten Schw thorium, sondern auch an der inneren Wandung des Rohres deutlich Kohlenstoffabscheidung zu erkennen. Es wurden vier sondert dargestellte Produkte analysiert; dieselben enthielten je den bei der Darstellung eingehaltenen Versuchsbedingungen v selnde Mengen von einigen Prozenten Kohlenstoff und aufser in 100 Teilen folgende Mengen Thorium und Schwefel:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
Th	84.6	84.5	84.8	84.7	84.8	—	84.7
S	9.6	9.7	10.0	10.0	—	10.4	9.9

Berechnet für die Verbindungen:

	von CHYDENIUS				
	$Th_3O_4S_2$	ThS_2	ThS	ThO_2	ThOS
Th	84.4	78.4	87.8	87.8	82.9
S	7.8	21.6	12.2	—	11.4
O	7.8	—	—	12.2	5.7

[1] Nachdem Herr C. VOLK vor einiger Zeit durch äufsere Umstände aus hiesigen Laboratorium geschieden ist, sollten die bis dahin erhaltenen Res einstweilen durch Obiges zusammengefafst werden. Inzwischen sind die Ver über das Schwefelthorium von meinem Privatassistenten Herrn EDMUND THIELE gesetzt worden. *Krüfs*

Die Bildung von $Th_3O_4S_2$ scheint nach obigem ausgeschlossen zu sein, da mehr Schwefel im sogenannten schwarzen, kohlenstoffhaltigen Schwefelthorium gebunden ist, als diesem CHYDENIUSschen Oxysulfid entspricht. Ob nun ein Gemenge von ThS_2 und unangegriffener ThO_2, oder ein solches, das zum gröfsten Teile aus ThOS und etwas ThO_2 besteht, vorliegt, war durch die vorliegenden Versuche einstweilen noch nicht zu entscheiden. Jedenfalls wurde auch hier ein Verhältnis von

$$Th : S = \frac{84.7}{232} : \frac{9.9}{32} = 0.365 : 0.310 = 1 : 0.85$$

ähnlich demjenigen von Th : S = 1 : 0.82, das sich bei Analyse des Reaktionsproduktes von Kaliumthoriumchlorid und Schwefelwasserstoff ergab, gefunden.

Aus obigen Versuchen geht hervor, dafs man sich durch lediglich Ausführung von Thoriumbestimmungen in den Thoriumsulfiden — wie dieses früher geschehen — irre leiten lassen kann, dafs die Existenz eines ThS_2, bezw. $Th_3O_4S_2$ nicht erwiesen ist. Die vorliegenden Analysen ergaben stets annähernd das Verhältnis Th : S = 1 : 1, so dafs die Bildung eines Sulfüres ThS, oder eines Oxysulfides ThOS wahrscheinlicher ist. Vor allem haben wir nicht mehr zwischen einem gelben und einem schwarzen Schwefelthorium zu unterscheiden; die erhaltenen schwarzen Produkte verdankten ihre dunkle Farbe einem Kohlenstoffgehalte der Präparate.

Chemisches Laboratorimm der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1893.

Zur Kenntnis der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs.

Von

E. A. Schneider.

Mitteilung a. d. anorganischen Abteilung d. Kent Chemical Laboraty, Chicago, Il

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen wurden bei Ge legenheit einiger Versuche gesammelt, die behufs Darstellung de Hydrosols des Goldes angestellt wurden.

Seit der ausschlaggebenden Arbeit Müllers[1] über den Purpu des Cassius besteht wohl kein Zweifel mehr daran, dafs diese Ver bindung durch fein verteiltes Gold gefärbte Zinnsäure ist. Die in folgenden weiter präzisierte Ansicht jedoch, dafs der Goldpurpur ei Gemenge der Hydrogele der Zinnsäure und des Goldes, und daf folglich deren wasserlösliche Form ein Gemenge der entsprechende Hydrosole ist, wurde bisher nicht ausgesprochen.

Darstellung der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs.

Die bequemste Methode ist wohl folgende: Man stellt sich nac bekannten Vorschriften[2] eine Legierung von Gold, Zinn und Silbe dar. Dieselbe wird mit konzentrierter Salpetersäure bei gelinde Wärme behandelt und zerfällt bald zu einem schwarzen Pulver, welche nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser leicht von Ammoniak flüssigkeit mit prächtig rubinroter Farbe aufgenommen wird. Läfs man diese ammoniakalische Lösung längere Zeit stehen, so setzt sic mit der Zeit ein Sediment ab, welches allmählich an Menge zunimmt überläfst man sie jedoch der Dialyse bis zum Verschwinden de Ammoniakgeruches, so erhält man eine Lösung von grofser Beständig keit, welche die wasserlösliche Form des Purpurs des Cassius da stellt. Sie ist ebenso wie die ammoniakalische Lösung prächtig rubin rot gefärbt.

Eigenschaften dieser Lösung.

Aus der Darstellungsart ist die kolloidale Natur dieser Lösun schon ersichtlich und wird dieselbe durch ihr sonstiges Verhalte noch gekräftigt.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **30**, 252. — [2] *Journ. pr. Chem.* **30**, 256.

Die Lösung wird koaguliert durch verdünnte Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, am deutlichsten durch verdünnte Schwefelsäure, ferner durch Chlorkalium, Quecksilberchlorid, Eisenvitriol und viele andere Salze.

Alkohol bewirkt keine Koagulation; dieselbe wird aber hervorgerufen durch Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung.

Auf Zusatz von Ammoniumsulfid tritt Koagulation — jedoch erst beim Erwärmen — ein. Ein Teil der Zinnsäure geht als Sulfid in Lösung. Das Koagulum zeigt noch die Farbe des Purpurs und verliert dieselbe erst nach sehr langer Digestion mit gelbem Schwefelammonium.

Beim Erhitzen unter Druck wird die Lösung koaguliert.

Schwefelwasserstoff bewirkt Umschlag ins Violette, doch bildet sich auch beim Erwärmen kein Niederschlag.

Auf Zusatz von **konzentrierter** Schwefelsäure und sogar beim Erwärmen damit bleibt die Lösung klar.

Im Liter dieser Lösung wurden gefunden 0.5800 g Au und 5.4048 g SnO_2. Eine Lösung dieser Konzentration läfst sich beträchtlich einengen, ohne zu koagulieren. 50 ccm derselben wurden auf dem Wasserbade bis auf 3 ccm eingedampft. Bei dieser Konzentration resultierte ein Gelatine, welches sich leicht wieder in Wasser löste.

10 ccm des Hydrosols von der oben angegebenen Konzentration wurden auf 100 ccm mit Wasser verdünnt. Die Lösung, welche mithin im Liter 0.0058 g Au enthielt, war noch deutlich rot gefärbt. Das Absorptionsspektrum einer 1 cm dicken Schicht dieser Lösung wurde beobachtet: Keine anormale Dispersion. Rot, gelb und der weniger brechbare Teil des grünen Lichtes gehen durch. Grün wird absorbiert.

Konstitution des wasserlöslichen Purpurs.

Beim Erwärmen der Lösung mit Cyankalium tritt Entfärbung unter Ausscheidung von Zinnsäure ein.

Schüttelt man die Lösung anhaltend mit Quecksilber, so schlägt die Farbe allmählich in braunrot um. Das Quecksilber nimmt Gold auf.

Versetzt man die Lösung mit einem grofsen Überschufs konzentrierter Salzsäure, so findet ein Umschlag der Farbe von Purpurrot ins Violette statt. Überläfst man die salzsaure Lösung der Dialyse, so hinterbleibt im Dialysator fein verteiltes Gold.

Wenn man die gegenwärtig bestehenden Ansichten über die Natur des Goldpurpurs acceptiert, so ist der Rückschlufs auf die

sich hierbei ein Sulfür ThS, oder ein Oxysulfid ThOS bildet. Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange.[1]

Zugleich möchten wir Mitteilung machen über die Untersuchung des schon oben erwähnten schwarzen Schwefelthoriums. Nach CHYDENIUS wurde reines Thoriumoxalat zu Oxyd verglüht, dieses im Schiffchen in einem mit Schwefelkohlenstoff geschwängerten Wasserstoffstrome in analoger Weise wie oben das Kaliumthoriumchlorid erhitzt; auch hier war durch stundenlanges Hindurchleiten von Kohlensäure durch das Rohr die Luft schon vor dem eigentlichen Beginne des Versuches möglichst entfernt worden. Hierauf erhitzte man zunächst gelinde im CS_2-Strome, dann einige Stunden stärker bis zur Gewichtskonstanz. Die weiſse Thorerde wurde allmählich dunkler und schlieſslich vollständig schwarz. Es wurde erkannt, daſs durchaus kein schwarzes Schwefelthorium entsteht, sondern, daſs bei dieser Reaktion aus dem Schwefelkohlenstoff sich Kohle ausschied und daſs ein Gemenge von Kohlenstoff und einem Thoriumsulfid in dem schwarzen CHYDENIUSschen Schwefelthorium vorlag. Dieses erschien nicht besonders auffallend, zumal man die Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffes, sich bei Rotglut unter Graphit- und Schwefelabscheidung zu zersetzen, kennt. In der That war ein geringer Schwefelbeschlag am Ende des Rohres zu sehen, und nicht nur im gebildeten Schwefelthorium, sondern auch an der inneren Wandung des Rohres war deutlich Kohlenstoffabscheidung zu erkennen. Es wurden vier gesondert dargestellte Produkte analysiert; dieselben enthielten je nach den bei der Darstellung eingehaltenen Versuchsbedingungen wechselnde Mengen von einigen Prozenten Kohlenstoff und auſserdem in 100 Teilen folgende Mengen Thorium und Schwefel:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
Th	84.6	84.5	84.8	84.7	84.8	—	84.7
S	9.6	9.7	10.0	10.0	—	10.4	9.9

Berechnet für die Verbindungen:

	von CHYDENIUS				
	$Th_3O_4S_2$	ThS_2	ThS	ThO_2	ThOS
Th	84.4	78.4	87.8	87.8	82.9
S	7.8	21.6	12.2	—	11.4
O	7.8	—	—	12.2	5.7

[1] Nachdem Herr C. VOLK vor einiger Zeit durch äuſsere Umstände aus dem hiesigen Laboratorium geschieden ist, sollten die bis dahin erhaltenen Resultate einstweilen durch Obiges zusammengefaſst werden. Inzwischen sind die Versuche über das Schwefelthorium von meinem Privatassistenten Herrn EDMUND THIELE fortgesetzt worden. *Krüſs.*

Die Bildung von $Th_3O_4S_2$ scheint nach obigem ausgeschlossen zu sein, da mehr Schwefel im sogenannten schwarzen, kohlenstoffhaltigen Schwefelthorium gebunden ist, als diesem CHYDENIUSschen Oxysulfid entspricht. Ob nun ein Gemenge von ThS_2 und unangegriffener ThO_2, oder ein solches, das zum gröfsten Teile aus ThOS und etwas ThO_2 besteht, vorliegt, war durch die vorliegenden Versuche einstweilen noch nicht zu entscheiden. Jedenfalls wurde auch hier ein Verhältnis von

$$Th : S = \frac{84.7}{232} : \frac{9.9}{32} = 0.365 : 0.310 = 1 : 0.85$$

ähnlich demjenigen von Th : S = 1 : 0.82, das sich bei Analyse des Reaktionsproduktes von Kaliumthoriumchlorid und Schwefelwasserstoff ergab, gefunden.

Aus obigen Versuchen geht hervor, dafs man sich durch lediglich Ausführung von Thoriumbestimmungen in den Thoriumsulfiden — wie dieses früher geschehen — irre leiten lassen kann, dafs die Existenz eines ThS_2, bezw. $Th_3O_4S_2$ nicht erwiesen ist. Die vorliegenden Analysen ergaben stets **annähernd** das Verhältnis Th : S = 1 : 1, so dafs die Bildung eines Sulfüres ThS, oder eines Oxysulfides ThOS wahrscheinlicher ist. Vor allem haben wir nicht mehr zwischen einem gelben und einem schwarzen Schwefelthorium zu unterscheiden; die erhaltenen schwarzen Produkte verdankten ihre dunkle Farbe einem Kohlenstoffgehalte der Präparate.

Chemisches Laboratorimm der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1893.

Konstitution der löslichen Form desselben zwingend, namentlich wenn man noch die oben angegebenen Reaktionen berücksichtigt. Der lösliche Goldpurpur ist ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure.

Die Richtigkeit dieser Annahme kann auch direkt folgendermafsen bewiesen werden.

Setzt man zu dem Hydrosol der Zinnsäure einige Tropfen Goldchlorid und ein reduzierendes Mittel, z. B. Oxalsäure, oder namentlich Zinnchlorür, so erhält man augenblicklich eine Purpurlösung.

Für sich allein ist das Hydrosol des Goldes wahrscheinlich nicht länger als einige Minuten beständig. Bis jetzt sind alle Versuche, es entweder direkt, oder aus der Purpurlösung darzustellen, gescheitert. Namentlich hoffte man, durch Behandlung der Purpurlösung mit konzentrierter Salzsäure, oder konzentrierter Schwefelsäure und darauffolgende Dialyse die Zinnsäure vom Golde zu trennen. Dieses gelingt auch in der That, aber man findet das Gold stets in koaguliertem Zustande im Dialysator vor, nachdem die Säure nebst der entsprechenden Zinnverbindung diffundiert ist. Die Gegenwart des Zinnhydrosols ist mithin für die Existenz des Goldhydrosols unbedingt nötig. Ähnliches habe ich beim Fällen einer sehr verdünnten heifsen Eisenchloridlösung (die Verdünnung war so bemessen, dafs die Lösung schon bei gelindem Erhitzen dissoziierte) mit salpetersaurem Silber beobachtet. Das Silberchlorid konnte auch durch längeres Erwärmen und Rühren nicht zum Koagulieren gebracht werden; durch weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und von salpetersaurem Silber konnte ebensowenig ein kompakter Niederschlag erzeugt werden. Die Gegenwart des kolloidalen Eisenoxydhydrates verhindert also offenbar die Koagulation der Chlorsilberteilchen.

Darstellung und Eigenschaften des Zinnsäurehydrosols.

Im Laufe dieser Untersuchung bot sich mir, wie schon oben erwähnt wurde, die Gelegenheit dar, das Hydrosol der Zinnsäure darzustellen. GRAHAM[1] widmet diesem Gegenstande blofs einige Worte. Er empfiehlt zur Darstellung der „flüssigen Zinnsäure“ die Dialyse einer mit Alkali versetzten Zinnchloridlösung, oder einer mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung von zinnsaurem Natron, ohne auf eine Beschreibung der Eigenschaften derselben einzugehen. Es schien mir deshalb angezeigt, diese Lücke auszufüllen.

[1] *Lieb. Ann.* **135**, 77.

Es erübrigt noch, einige Worte bezüglich der physikalischen Eigenschaften des Hydrogels zu sagen. Die Farbe desselben ist braungelb; es hat die Konsistenz einer mehr oder weniger steifen Gallerte, je nach dem Wassergehalt, und hat in dieser Beziehung die gröfste Ähnlichkeit mit dem Kieselsäurehydrat.

Verhalten des Hydrogels gegenüber Ammoniak.

Das Verhalten des Hydrogels gegenüber Ammoniak mufs als eigentümlich bezeichnet werden. Während erwartet werden konnte, dafs auf Zusatz von Ammoniak basisch phosphorsaures Eisenoxyd nebst einigem phosphorsauren Ammonium gebildet würden, löste sich das Gel darin zu einer vollkommen klaren, braunroten Flüssigkeit. Diese letztere, der Dialyse überlassen, gab beträchtliche Mengen von Phosphorsäure an das Aufsenwasser ab. Es wurde Sorge getragen, dasselbe stark ammoniakalisch zu erhalten. Nach 13 Tagen war der Inhalt des Dialysators pektös geworden. Die Analyse desselben ergab Zahlen, die auf ein basisch phosphorsaures Eisenoxyd mit 17.63% Phosphorsäure stimmten.

Die Dialyse wurde fortgesetzt unter stetem Zusatz von Ammoniak zum Aufsenwasser. Nach weiteren 15 Tagen sank der Phosphorsäuregehalt des im Dialysator zurückgebliebenen phosphorsauren Eisenoxydes auf 11.07%, nach weiteren 19 Tagen auf 9.17%. Die Dialyse wurde nicht weiter fortgesetzt.

Bezüglich der Natur der ammoniakalischen Lösung des Gels ist es schwierig, ein Urteil abzugeben. Möglicherweise liegt hier eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Eisenoxyd und Ammoniumphosphat vor, die allmählich dissoziiert.

Verhalten des Hydrogels gegenüber Kaliumhydroxyd.

Das Gel eines Ferriphosphates, welches 44.26% Phosphorsäure enthielt, wurde mit Kalilauge in der Kälte behandelt. Im gründlich ausgewaschenen Niederschlage von Eisenoxyd wurden 1.25% Phosphorsäure gefunden. Beim Behandeln des Gels in der Wärme mit Kalilauge wurden keine günstigeren Resultate erhalten: annähernd dieselbe Menge Phosphorsäure blieb beim Eisenoxyd zurück. Es erscheint mir nicht unmöglich, auf dieses Verhalten des Ferriphosphathydrogels gegenüber Kalilauge eine technische Methode der Abscheidung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd zu gründen, wo man es mit natürlich vorkommenden, oder künstlich erzeugten Ferriphosphatverbindungen zu thun hat.

Nach dieser Methode würde man das basische Ferriphosphat mit einer zu dessen Auflösung nicht vollkommen genügenden Menge Salzsäure behandeln. Die auf diese Weise erhaltene Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Ferrichlorid, der Dialyse überlassen liefert das Hydrogel des Phosphates, welches weiter mit Kalilauge zu behandeln ist. Das phosphorsaure Kali wird durch Filtration vom körnig abgeschiedenen Eisenoxyd getrennt und durch Eindampfen in trockene Form gebracht. Das bei der Dialyse ins Aufsenwasser übergehende phosphorsäurehaltige Eisenchlorid kann bei späteren Operationen benutzt werden.

Verhalten des phosphorsauren Eisenoxydes gegenüber einigen Lösungsmitteln.

a) Gegenüber Ammoniumhumat.

Dasselbe wurde in bekannter Weise aus einem humusreichen Prairieboden dargestellt. Die zu dem folgenden Versuche benutzte Lösung enthielt im Liter 2.72 g freies Ammoniak.

Die weitere Analyse derselben ergab folgende Resultate:

Der Eindampfungsrückstand von einen Liter hinterliefs nach dem Glühen 0.8736 g Asche.

Analyse der Asche:

Fe_2O_3	69.80 %
P_2O_5	18.71 %
SiO_2	10.98 %
	99.49 %

75 g käufliches normales phosphorsaures Eisenoxyd wurden mit ungefähr 2 l dieser Lösung 5 Monate lang digeriert.

Der Eindampfungsrückstand eines Liters dieser Flüssigkeit w 16.022 g. Derselbe hinterliefs nach dem Glühen 9.144 g Asche.

Analyse der Asche:

Fe_2O_3	52.21 %
P_2O_5	45.42 %
SiO_2	2.00 %
	99.63 %

b) Gegenüber Ferrisulfat.

Die Löslichkeit des phosphorsauren Eisenoxydes in Ferrisulf ist eine bekannte Thatsache. Dagegen habe ich den Umstand nic vermerkt gefunden, dafs konzentrierte Lösungen dieser Art d phosphorsaure Eisenoxyd sowohl beim Erwärmen als auch beim Ve dünnen mit Wasser fast quantitativ ausfallen lassen.

Die oben mitgeteilten Thatsachen scheinen mir auch vom Standpunkte der Agrikulturchemie einiges Interesse zu verdienen.

Das „Zurückgehen“ des Superphosphates, welches so ängstlich bei der Fabrikation der Ware vermieden wird, beginnt ja unmittelbar nach dem Einbringen desselben in eine Ackerkrume, welche reich an Thonerde und Eisenoxyd ist. Was können wir thun, um das zurückgegangene Phosphat der Pflanze wieder leicht zugänglich zu machen? Das Verhalten des phosphorsauren Eisenoxydes gegenüber Ammoniak und Ammoniumhumat giebt darauf eine Antwort, die praktisch geprüft zu werden verdiente, wo die Verhältnisse günstig liegen. Ein Anfang ist in dieser Beziehung in den interessanten Versuchen von Fitbogen[1] zu erblicken. Dieser Forscher hat vergleichende Düngungsversuche mit den Phosphaten des Kalkes und des Eisenoxydes mit Beimischung von Humussäure und von humussaurem Kalke zu dem letzteren angestellt. Bei Anwendung des phosphorsauren Eisenoxydes fielen die Resultate keineswegs so ungünstig aus, als erwartet werden konnte, namentlich bei gleichzeitiger Benutzung humussaurer Verbindungen. Bei Anwendung von Ammoniumhumat hätte man wohl noch befriedigendere Resultate erhalten.

Anschliefsend an diese Versuche ist das entsprechende Verhalten der phosphorsauren Thonerde vorläufig untersucht worden. Es löst sich mit Leichtigkeit in Aluminiumchlorid und in Aluminiumsulfat. Die Lösung in Aluminiumsulfat verhält sich beim Erwärmen und Verdünnen mit Wasser ähnlich der Lösung des phosphorsauren Eisenoxydes in Ferrisulfat. Die Löslichkeit des Thonerdephosphates in Ammoniumhumat wird gegenwärtig noch studiert.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1893.

[1] *Bied. Centralbl.* [1885] 313–318.

Zur Frage nach der Existenzfähigkeit der salpetrigen Säur in wässeriger Lösung.

Von

L. Marchlewski.

Mit einer Figur im Text.

Die Existenz der salpetrigen Säure (HNO_2) in wässerige Lösungen wurde bisher nicht mit Schärfe nachgewiesen. In de bekannten Handbüchern, wie beispielsweise in dem Werke Graham Ottos, bleibt die Frage unentschieden; trotzdem glaube ich, behaupte zu dürfen, dafs diejenigen Chemiker, die in der Stickoxydchemi Erfahrung gesammelt haben, die Existenz der genannten Säure nicl bezweifeln. Direkte Beweise hierfür giebt es jedoch, wie gesag nicht. Die Existenz von Nitriten beispielsweise ist für manch Chemiker kein genügender Beweis, denn es ist bekannt, dafs einig Säuren nachgewiesenermafsen als solche nicht existieren und trotzde wohlcharakterisierte Salze liefern. Aus demselben Grunde kann di Titrierbarkeit salpetrigsaurer Flüssigkeiten mit alkalischen Lauge nicht ohne weiteres als Beweis für das Bestehen der salpetrige Säure dienen.

Vor ungefähr einem Jahre hatte ich die oben erwähnte Frag an der Hand neuer, durch die elektrolytische Dissoziationstheori gewonnener Gesichtspunkte zu entscheiden gesucht. Eine Andeutun über die diesbezüglichen Versuche hatte ich bereits in einem in de *Chem. News*[1] gedruckten Aufsatze gemacht, glaubte jedoch, mit d Veröffentlichung derselben zu warten aus einem Grunde, der unte erwähnt werden soll. Da aber in letzter Zeit auch von ander Seite[2] auf die Salpetrigsäurefrage eingegangen wurde, glaube ic das Ergebnis meiner Experimente in aller Kürze mitteilen zu solle

Meinen Versuchen lag folgende Überlegung zu Grunde:

Löst man reines Salpetrigsäureanhydrid (N_2O_3) in Wasser un erhält dabei eine die Elektrizität leitende Flüssigkeit, so mufs ma unbedingt annehmen, dafs eine Jonisierung stattgefunden hat. Letzte

---

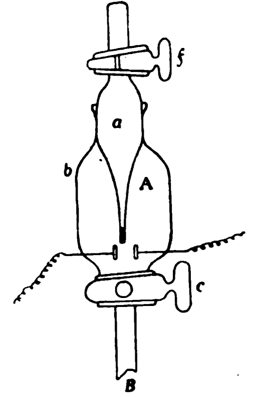
[1] Vergl. **66**, 1723. — [2] Armstrong, *Proc. Chem. Soc.* [1893] **125**, 151.

konnte nur in der Spaltung der aus N_2O_3 und H_2O entstandenen salpetrigen Säure in H- und NO_2-Jonen bestehen, denn eine Spaltung des Stickstofftrioxyds in NO und NO_2 könnte unmöglich den gleichen Effekt verursachen.

Der Beweis konnte selbstverständlich nur dann als exakt angesehen werden, wenn der Nachweis gelang, dafs die, wie oben angedeutet, dargestellte Lösung des Salpetrigsäureanhydrids wirklich nur salpetrige Säure enthält, oder mit anderen Worten, dafs das Verhältnis des Gesamtstickstoffes einer solchen Lösung zum salpetrigsauren Stickstoff gleich — 1 ist. Die Versuche mufsten daher mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden. Vor allem mufste das flüssige N_2O_3, sowie die wässerige Lösung desselben möglichst vor oxydierenden Einflüssen geschützt werden.

Ich verfuhr, wie folgt: Das Stickstofftrioxyd wurde nach der bekannten Methode aus arseniger Säure und Salpetersäure (spez. Gew. 1.35) dargestellt. Die in einer Kältemischung kondensierte Flüssigkeit wurde sofort in Wasser gelöst. Ich bediente mich hierzu des nachstehend abgebildeten Apparates. Derselbe ähnelt der Winklerschen Hahnpipette, deren oberer Teil einen Einschliff zwischen der Pipette *a* und Hülse *b*, nach Art der Kugelhahnpipette von Lunge und Rey,[1] besitzt. Die Hülse *b* läuft in einen gewöhnlichen Glashahn aus.

Die Pipette *a*, deren Inhalt ungefähr 1 ccm ausmachte, wurde auf bekannte Art mit N_2O_3 gefüllt, eine Operation, die möglichst schnell vorgenommen wurde. Die Füllung wurde in einigen Fällen vollständig, so dafs über dem Flüssigkeitsniveau keine Luft vorhanden war. Sodann wurde die Pipette sofort in die mit Wasser vollständig ausgefüllte äufsere Hülse gesteckt. Die Hähne *f* und *c* waren geschlossen. Nach dem Öffnen des Hahnes *f* wurde der Inhalt der Pipette *a* mittelst eines Wasserstoffstromes in das Gefäfs *A* allmählich hineingedrückt. Das Wasser war auf 1°C. gehalten, und da das Einströmen des N_2O_3 nur langsam erfolgte, stieg die Temperatur nur ganz unbedeutend. Ein Teil der Flüssigkeit trat aus der Hülse hinaus. Nachdem der Hahn *f* geschlossen war, wurde sofort,



[1] *Zeitschr. angew. Chem.* [1891], 165.

ohne dafs der Apparat aus der Kühlvorrichtung herausgenommen war, ein Strom von 4 DANIEL-Elementen hindurchgeschickt. In die Leitung war auf bekannte Art ein Spiegelgalvanometer eingeschaltet. Dasselbe zeigte sofort einen schwachen Anschlag. Nachdem letzterer konstatiert worden war, unterbrach ich den Strom, öffnete den Hahn *f*, welcher immer noch mit einem Wasserstoffapparate kommunizierte. Nun wurde ein Teil der Flüssigkeit tropfenweise in stark abgekühlte konzentrierte, chemisch reine Schwefelsäure durch den Hahn *c* abgelassen. Diese Lösungen wurden zur Analyse aufbewahrt.

Der Versuch wurde fünfmal wiederholt, und zwar immer unter Anwendung verschiedener N_2O_3-Mengen, die von verschiedenen Darstellungen herrührten. In jedem Falle wurde die Leitungsfähigkeit der wässerigen Lösung konstatiert.

Nun wurde zur Analyse der 5 abgezogenen Proben der salpetrigen Säure geschritten. Der Gesamtstickstoff wurde im LUNGEschen Gasvolumeter, der Salpetrigsäurestickstoff mittelst $^1/_2$ n-Chamäleon ermittelt. Erhalten wurden folgende Verhältnisse des Gesamt- zum Salpetrigsäurestickstoff:

1. 1.1421
2. 1.0921
3. 1.2031
4. 1.0010
5. 1.0082.

Das Resultat ist, wie ersichtlich, nicht mit gewünschter Schärfe ausgefallen. Die drei ersten Flüssigkeiten enthielten neben salpetriger Säure auch noch Salpetersäure, während die zwei letzten nur salpetrige Säure aufwiesen. In den drei ersten Fällen konnte daher die Leitungsfähigkeit der wässerigen Lösungen auch auf einen Gehalt an Salpetersäure zurückgeführt werden, und da die Anzahl der ungünstigen Resultate gröfser war als diejenige der günstigen, so glaubte ich die Versuche noch einmal wiederholen zu sollen; indefs kam ich niemals mehr dazu und habe auch nicht Aussichten, dieselben wieder aufnehmen zu können. Trotzdem glaube ich, dafs die obigen Versuche nicht ohne Wert sind, denn das unerwartete Resultat der drei ersten Versuche kann leicht dadurch erklärt werden, dafs das angewandte Salpetrigsäureanhydrid nicht ganz rein war, und zweitens, dafs bei dem Lösungsprozefs trotz der gröfsten Umsicht eine Oxydation doch nicht ausgeschlossen war. Die Möglichkeit der letzteren Erklärung wird jeder einsehen, der selbst Anteil an der Lösung von Fragen dieses Gebietes gehabt hat. Andererseits beweisen die Ver-

uche 4 und 5 unzweideutig, dafs auch Flüssigkeiten, die nur salpetrige Säure enthalten, leitend sind, und dieser Umstand spricht otwendig für die Existenzfähigkeit der HNO_2 in wässeriger Lösung.

Existiert nun HNO_2 in wässeriger Lösung, so liegt auch kein rund vor, die Existenzfähigkeit der HNO_2 in verdünnter Salpetersäure zu bezweifeln. Hr. Armstrong fand bis jetzt keine genügenden ründe für letztere Annahme.

Manchester.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1893.

Über Borkarbid.

Von

Otto Mühlhaeuser.

Borkarbid entsteht beim Erhitzen von Borsäure mit Kohlens
Die Umsetzung scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$B_2O_3 + 5C = B_2C_2 + 3CO.$$

Danach ist man versucht, dem Borkarbid die Formel:

$$\begin{array}{c} C \equiv B \\ | \\ C \equiv B \end{array}$$

zuzuschreiben.

Zur Bereitung des Borkarbids bedient man sich am besten Borsäure, welche, wie folgt, bereitet wurde: 2000 Teile Borax wur in 8000 Teilen Wasser aufgelöst, mit 400 Teilen konzentrie Schwefelsäure versetzt und erkalten gelassen. Dann wurden schwach perlglänzenden Borsäurekrystalle abfiltriert, mit Wasser waschen, getrocknet, geschmolzen, schliefslich schwach geglüht. pulverte Elektroden liefern den Kohlenstoff. Man mischt Borsä pulver mit überschüssigem Kohlenpulver, z. B. 100 Teile B_2O_3 160 Teilen C und legt die Mischung gleichmäfsig um einen Elektroden verbindenden Kohlekern. Als Wärme erzeugende Q dient ein Strom von 350 Ampères und 50 Volt Spannung. Die wirkung beginnt bald, Dämpfe und Gase entweichen, die Reakt masse erweicht, und Ausflüsse finden statt. Hört die Gasentwicke auf, so schaltet man den Strom aus und läfst erkalten. Das karbid findet sich dann durch die ganze Masse hindurch zerst zum Teil in Form metallisch glänzender, schwarzer, kugeliger, ö nierenförmiger oder traubiger Gebilde, oder in Formen, we äufserlich vom beigemengten Kohlenstoff kaum unterscheidbar Man sammelte die Kugeln und behandelte sie, behufs Reinig wie nachsteht:

Die graphitähnlichen Massen wurden in einem Platint $5^1/_2$ Stunden lang geglüht und nach dem Erkalten gepulvert.] kochte man das schwarze Pulver mit Salzsäure aus, filtrierte, w reichlich mit Wasser, kochte den Filterrückstand mit Salzs

:h wiederum aus, trocknete, behandelte im Platintiegel mit Flufs- ·e und Schwefelsäure, dampfte nahezu zur Trockene, extrahierte ständig mit Wasser, filtrierte und trocknete. Das so erhaltene .ver wurde analysiert.

Bestimmung des C: 0.270 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, ›066 g CO_2 = 51.20 % C.

	Gefunden:	Auf BC berechnet:
Kohlenstoff	51.20 %	52.1 %

Das Pulver besteht also wesentlich aus BC, bezw. B_2C_2.

Der Borkohlenstoff hat viele der äufseren Eigenschaften des ›raphits, schwärzt die Finger metallisch glänzend, fühlt sich fettig .n u. s. w. Unter dem Mikroskope erscheint der Stoff schwarz- ›läulich; setzt man den Objektträger den Strahlen der Sonne aus, ›o erscheinen die Borkohlenstoffpartikelchen durchsichtig und reflek- ieren das Licht unter Hervorbringung merkwürdiger optischer Effekte in allen möglichen Farben.

Auf höhere Temperatur erhitzt, backt das Pulver zusammen und bildet eine schwammige Masse, welche schmiedbar und walzbar ist; bei sehr hoher Temperatur schmilzt der Bohrkohlenstoff zu einer metallähnlichen Masse. Der Borkohlenstoff verbrennt nur schwer in Sauerstoff, aber leichter als die entsprechende Siliciumverbindung. Sehr leicht verbrennt der Körper und bei verhältnismäfsig niederer Temperatur mit Bleichromat gemischt. Er ist unlöslich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wird aber von kaustischen und karbo- natischen Alkalien beim Schmelzen zersetzt. Welchen Verlauf die Reaktion nimmt, habe ich noch nicht studiert. Wahrscheinlich entsteht borsaures Alkali und Kohle.

Das Studium[1] der Karbide der Elemente wird fortgesetzt.

Chemical Laboratory of the University of Chicago, im Juni 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1893.

[1] Es schwebt mir dabei der Gedanke vor, dafs alle Oxyde der Elemente – seien dieselben gasförmig, wie SO_2, oder flüssig, wie H_2O, oder fest, wie MgO — lurch einen Überschufs von Kohlenstoff in Element-Karbide übergehen. Letztere ›eabsichtige ich auf die Oxyde der Elemente reagieren zu lassen, um einerseits u den Elementen, andererseits zu den einfachsten Verbindungen derselben unter- inander zu gelangen. So wird SiC mit SiO_2 Silicium erzeugen, mit anderen Elementoxyden aber Silicide, z. B. mit CaO wahrscheinlich das Calcium-Silicid. ›ie Hinzuziehung des elektrischen Ofens wird dabei nötig sein, und steht zu rwarten, dafs die Erforschung solcher in intensiver Hitze ausgeführter Um- ›tzungen einerseits Aufklärung in manche metallurgische Prozesse (Hochofen- ›ozefs), andererseits Licht in im Innern der Erde sich abspielende Reaktionen ingen wird (Silicatbildung).

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Die Dissoziation des Wassers, von G. Bredig. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 829—831.)

Auf Grund einiger Versuche über die Leitfähigkeit des Anilinacetates hat Arrhenius (*Zeitschr. physik. Chem.* 5, 16) das Verhältnis $\frac{K_2}{K_4} = 28500$ gefunden, worin K_4 die Dissoziationskonstante des Wassers und K_2 die des Anilins bedeutet. — Verfasser bestimmt nun die letztere und gelangt so für K_4 zu 39×10^{-14}, woraus für die Anzahl der dissoziierten *g*-Äquivalente in 1 l Wasser $A = 0.6 \times 16^{-6}$ folgt, was in guter Übereinstimmung hinsichtlich der Gröfsenordnung dieser Zahl mit den auf andere Weisen von Ostwald und Wijs ermittelten Werten steht. *Hofmann.*

Über die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach, von A. Scott. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 832—835.)

Der wahrscheinliche Wert für die Anzahl der Volumina Wasserstoff, die sich mit einem Volum Sauerstoff verbinden, ist 2.00245, woraus sich in Verbindung mit Lord Rayleighs Resultat für das Verhältnis der Dichten: 15.882 für das Atomgewicht des Sauerstoffs 15.862 ergiebt. (Vergl. auch *Proc. Roy. Soc.* 53, 130—134.) *Hofmann.*

Elektrolyse von Wasserdampf, von J. J. Thomson. (*Proc. Roy. Soc.* 53, 90—110.)

Die Elektrolyse von Alkalisalzen, von S. Arrhenius. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 805—828.)

Danach verlangen die Resultate von Le Blanc (*Zeitschr. physik. Chem.* 8, 314) keineswegs eine primäre Zersetzung des Wassers, geschweige, dafs man eine weitergehende elektrolytische Dissoziation des Wassers bei Anwesenheit, wie bei Abwesenheit von Elektrolyten anzunehmen braucht. Im Gegenteil wird durch Zusatz von Elektrolyten die Leitfähigkeit des Wassers höchst bedeutend erniedrigt, so dafs man dieselbe im Vergleich mit der Leitfähigkeit der Elektrolyte vollkommen vernachlässigen kann. *Hofmann.*

Über den Einflufs der Alkalien und der Säuren auf die Bestimmung des osmotischen Druckes mittelst der roten Blutkörperchen, von M. H. Hamburger. (*Rec. trav. chim.* 11, 61—76.)

Über die angebliche Diffusion gewisser Gase durch eine Kautschukmembrane, von A. Reychler. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) 9, 404—409.)

Raoul Pictet brachte in die Barometerleere eines durch eine Kautschukmembrane verschlossenen Rohres, ein Gemisch von Kohlensäure und schwefliger Säure, so dafs der Druck im Rohre dem Aufsendrucke gleich war. Nach kurzer Zeit stieg das Quecksilber im Rohre wieder, welche Erscheinung Pictet durch

eine „anormale Diffusionsfähigkeit" des Gemisches der beiden Säuren durch Kautschuk erklärte: Verfasser weist nun nach, dafs Kautschuk, ähnlich wie Kampfer, sehr begierig schweflige Säure absorbiert, dafs somit lediglich auf diese Eigenschaft das beschriebene Phänomen zurückzuführen sei. *Rosenheim.*

Über die Notiz des Herrn Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle, von L. Boltzmann. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 751—752.)

Das Verhalten der thermischen und kalorischen Gröfsen bei der kritischen Temperatur, von J. J. van Laar. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 721—736.)

Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen, von O. Schönrock. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 753—786.) *Hofmann.*

Eine neue Tabelle von Normal-Wellenlängen, von Henry A. Rowland. (*Phil. Mag.* [5]·**36**, 49—75.)

Über die Atomrefraktion für Strahlen von unendlicher Wellenlänge, von R. Nasini. (*Gazz. chim.* [1893] **4**, 347.)

Über die Atomrefraktion des Bors, von A. Ghira. (*Gazz. chim.* [1893] **5**, 452.)

Verfasser hält Bor wegen der Beständigkeit seiner Verbindungen für besonders geeignet zur Bestimmung der Refraktion. Er untersuchte Borchlorid, Borbromid, Triäthyl-, Triisobutyl-, Triisoamyl- und Triallyl-Borsäureäther. Die Untersuchungen ergaben das Resultat, dafs die Atomrefraktion des Bors nur sehr wenig variiert mit dem Wechseln der Verbindungen, in welche dasselbe eintritt. Für die Formel n^2 beträgt die mittlere Atomrefraktion, auf Borsäureanhydrid bezogen, 3,8 (Linie $H\alpha$); für die Formel $n = 4.44$. Die Borsäureäther verhalten sich dabei, wie die Summe von Borsäureanhydrid und Alkohol minus Wasser. *Sertorius.*

Über Volumänderungen in wässerigen Lösungen, von M. Rogow. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 657—660.)

Aus den Volumänderungen, welche Wasser als Lösungsmittel erleidet, wenn man in demselben bei grofser Verdünnung je ein Gramm-Äquivalent verschiedener Salze löst, ergiebt sich, dafs diese Volumänderungen eine additive Eigenschaft darstellen, wie dies auch Ostwald auf anderem Wege gefunden hat. *Hofmann.*

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze, von M. Bodenstein und Victor Meyer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1146—1159.)

Da Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine endothermische Verbindung mit negativer Bildungswärme ist, seine Zersetzung aber bei höheren Wärmegraden (350—448°) mit steigender Temperatur zunimmt, also seine Bildungswärme dabei positiv ist, mufs es eine Temperatur geben, bei der die Bildungswärme = 0 ist, und bei der die Zersetzung ein Minimum erreicht. Dieser Punkt liegt nach den Versuchen der Verfasser unzweifelhaft zwischen 310° und 350°, wahrscheinlich bei etwa 324°. *Moraht.*

Die absolute Wärmeleitungsfähigkeit von Kupfer und Eisen, von Wallace Stewart [Auszug]. (*Proc. Roy. Soc.* **53**, 151—153.)

Dieselbe ist für Eisen $k_t = 0.172\ (1 - 0.0011\ t)$ und für Kupfer $k_t = 1.10\ (1 - 0.00053\ t)$ in Centimeter-, Gramm-, Sekunden-Einheiten. *Moraht.*

Anorganische Chemie.

Das periodische Gesetz, von G. C. SCHMIDT. (*Monatsh. f. Chem.* **14**, 8–23.)

Der Verfasser betrachtet die Regelmäfsigkeiten der physikalischen Konstanten von dem Gesichtspunkte aus, der sich in den Satz zusammenfassen läfst: Die Molekulargröfsen der Elemente sind periodische Funktionen der Atomgewichte.

Hofmann.

Über die Existenz von Doppelsalzen in Lösung, von C. E. LINEBARGER. (*Amer. Chem. Journ.* **15**, 337—347.)

FISCHER und SCHMIDMER hatten gefunden (*Lieb. Ann.* **272**, 156), dafs gewisse Doppelsalze, die in wässeriger Lösung dissoziieren, in alkoholischer Lösung beständig sind. Verfasser untersucht nun die Abhängigkeit der Bildung von Doppelsalzen vom Lösungsmittel und von der Temperatur, indem er in verschiedenen organischen Flüssigkeiten ein Salz löst, diese Lösung längere Zeit auf eine zweite an und für sich in dem Lösungsmittel unlösliche Verbindung einwirken läfst und dann feststellt, ob bezw. in welchen Verhältnissen sich eine Doppelverbindung gebildet hat. Er erhält so durch Einwirkung einer Lösung von $HgCl_2$ in Aceton auf NaCl, eine Lösung, die offenbar das Salz $HgCl_2.NaCl$ enthält. Ebenso erhält er in Essigäther die Verbindungen $HgCl_2.NaCl$, $HgCl_2.KCl$ und $HgCl_2.LiCl$. Ein Benzollösung von $HgCl_2$ wirkt dagegen nicht auf NaCl ein.

Rosenheim.

Über den Einflufs der Temperatur auf die Ozonbildung, von A. BEILL. (*Monatsh. f. Chem.* **14**, 71—80.)

Über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffhyperoxydmengen und über Verbrennung durch Sauerstoff überhaupt, von MORITZ TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1471—1475.)

Nach TRAUBE erfolgt die Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur (die sog. langsame Verbrennung, freiwillige Oxydation, Autoxydation) nicht unter direkter Spaltung der festgeschlossenen Moleküle des Sauerstoffes, sondern der weit leichter spaltbaren Moleküle des Wassers, und erfolgt in zwei Phasen:

$$1.\ Zn + 2H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2 \quad — \quad 2.\ Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2.$$

Eine direkte Spaltung des Sauerstoffmoleküls findet, wenn überhaupt, nur in äufserst seltenen Fällen statt.

Moraht.

Über die Konstitution des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons, von MORITZ TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1476—1481.)

Neue Versuche bekräftigen den Verfasser in seiner Ansicht, dafs Körper vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds nicht als hochoxydierte Körper, als Hyperoxyde, sondern als Holoxyde, als Sauerstoffmolekülverbindungen angesehen werden dürfen: Wasser ist die Verbindnng von 1 Atom Sauerstoff, Wasserstoffholoxyd von 1 Molekül Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff.

Moraht.

Berichtigung, von MORITZ TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1481.)

Nach neuen Versuchen läfst sich die vom Verfasser seiner Zeit (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 1764) behauptete Existenz einer Verbindung SO_4 nicht aufrecht erhalten.

Moraht.

Das Hydroxylamin, von M. C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. trav. chim.* **1**[illegible] 18—50.)

Anschliefsend an seine vorläufige Mitteilung (*Rec. trav. chim.* **10**, **100**) teilt der Verfasser die Darstellungsweise des freien Hydroxylamins und die wichtigste

Eigenschaften desselben mit. Die Darstellung geschieht durch Zersetzung von NH_2OHHCl mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung und fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck. Der Körper bildet Blättchen oder harte Nadeln, schmilzt bei 33.05° und siedet bei 58° unter 22 mm Druck. Das spezifische Gewicht liegt um 1.235. Das Molekulargewicht beträgt 33. Die Zersetzung in N, NH_3 und H_2O findet unter bedeutender Wärmeentwickelung statt, woraus sich die Explosivität der Verbindung erklärt. Bei der Einwirkung von Natrium entsteht $NaO\,NH_2.NH_3O$. *Hofmann.*

Der Siedepunkt des Stickoxyduls bei Atmosphärendruck und der Schmelzpunkt festen Stickoxyduls, von W. Ramsay und J. Shields. (*Journ. chem. soc.* **63**, 833–837.)

Die Versuche ergaben als Mittel für den Siedepunkt des Stickoxyduls 89.8°, für den Schmelzpunkt 102.3°. *Moraht.*

Einwirkung von Sauerstoff auf Natriumammonium und Kaliumammonium, von A. Joannis (*Compt. rend.* **116**, 1370–1373.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche über Natrium- und Kaliumammonium (Vergl. *diese Zeitschr.* **3**, 334. Ref.) läfst Verfasser Sauerstoff auf die Lösungen dieser Körper in verflüssigtem Ammoniak bei —50° einwirken: Sie absorbieren begierig das Gas, nehmen statt der ursprünglichen braunroten eine allmählich immer heller werdende blaue Farbe an und setzen flockige, thonerdeartige Niederschläge ab. Aus Natriumammonium wurde so zunächst ein hellrosa Pulver erhalten, das sich in Wasser unzersetzt, aber unter starker Wärmeentwickelung löste. Verfasser schreibt ihm die Zusammensetzung $2NaO, NH_3$ und die Konstitution

$$N\begin{cases}H\\H\\Na\\Na\end{cases}O,\ HO$$

also des Hydrates des Dinatriumammoniumoxydes zu. Durch weitere Einwirkung von Sauerstoff auf die Suspension dieser Verbindung in Ammoniak wurde ein anderes rosafarbenes, nicht stickstoffhaltiges, Produkt NaO_3 erhalten. Dasselbe zersetzt sich bei Behandlung mit Wasser und geht unter Sauerstoffabgabe in das Dioxyd über.

Entsprechende Versuche mit Kaliumammonium führten zunächst zu der Verbindung KO_3 einem beständigen, ausgesprochen rotgefärbten Körper. Derselbe nimmt weiter Sauerstoff auf und giebt ein gelb gefärbtes Kaliumtetroxyd KO_4, welches sich mit Wasser unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Bei Zusatz eines Tropfen Wassers zu der trockenen Substanz tritt unter Explosion die Bildung von freiem Kalium und von Dioxyd ein. — In Bezug auf obige Formeln der Alkalioxyde ist zu bemerken, dafs, wie aus den Analysen jener Abhandlung ersichtlich, Joannis zum Teil noch alte Schreibweise gewählt hat, so dafs beispielsweise KO_2 durch K_2O_2, KO_4 durch K_2O_4 zu ersetzen sind. *Rosenheim.*

Berichtigung, von W. Muthmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1425–1426.)

In der Notiz des Verfassers „Über die Reindarstellung von Rubidiumsalzen" (*diese Zeitschr.* **4**, 471 Ref.) soll für den durch Fällen einer salzsauren Cäsium-Rubidiumchloridlösung mit Antimontrichlorid enstehenden Niederschlag anstatt der Formeln $RbSbCl_4$ und $CsSbCl_4$ gesetzt werden: $3RbCl.2SbCl_3$ und $3CsCl.2SbCl_3$. *Moraht.*

Die Trägheit von Ätzkalk, von V. H. Veley. (*Journ. chem. soc.* **63**, 821–833.)

Die Untersuchung führt zu folgenden Schlüssen: 1. Kohlendioxyd verbindet sich unter 350° nicht merklich mit trockenem Kalk, desgleichen nicht bei

gewöhnlicher Temperatur mit unvollständig hydratisiertem Kalk; in letzter steigert ein Zusatz von 10% Wasser die Absorptionsfähigkeit beträcht 2. Auch Schwefeldioxyd verbindet sich nicht merklich mit trockenem Kal 350°, bei welchem Punkt beginnende Zersetzung des gebildeten Sulfits auft besteht grofse Ähnlichkeit im Verhalten beider Gase hinsichtlich der vo bei gleichen Temperaturen absorbierten Mengen. — 3. Gewöhnlicher absorbiert salpetrige Säure nicht. *Mor*

Berichtigungen zu einer Abhandlung von Henry Moissan, von W (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1412—1414.)

Verfasser weist auf einige Irrtümer in Moissans Arbeit „Über die Dar einer Abart des aufquellenden Graphits" (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 315 R und hebt das interessante Resultat jenes Forschers hervor, dafs man wil aus Eisen sowohl Graphit, wie Graphitit abzuscheiden vermag. *Mor*

Über die Ursache der schwarzen Farbe der Steinkohlen und Antl von W. Luzi. (*Berg- u. Hütt. Ztg.* [1893] **52**, 95—96.)

Verfasser hebt hervor, dafs die färbende Substanz der Steinkohle d kein freier Kohlenstoff zu sein braucht, sondern dafs es eine Reihe sc Kohlenstoffverbindungen gebe (z. B. das Graphitoxyd Berthelots C_{24} die den Hauptbestandteil der Kohlen bilden könnten. Direkt gegen d handensein freien Kohlenstoffes in der Steinkohle spricht die leichte Oxydie derselben durch 49%ige Salpetersäure. (Vergl. Friswell, *Chem. News*

Rosenhe

Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn, von C. H. H. W (*Journ. chem. soc.* **68**, 845—852.)

Die Resultate der Untersuchung sind: 1. Metallisches Zinn löst Salpetersäure sowohl zu Stanno-, wie zu Stannisalz, je nach der Ten und der Konzentration der Säure. — 2. Die gebildete Stannosalzmenge nur wenig von der Menge des vorhandenen Zinns ab. — 3. Bei sehr ver Säure bewirkt Temperaturerhöhung ein geringes Sinken der Stannosal; bei konzentrierteren Säuren tritt die Wirkung deutlicher hervor, so da Änderung von 10° die Stannosalzmenge auf die Hälfte reduziert. — 4. Ste der Konzentration der Säure vermindert unter sonst gleichen Verhältnis Stannosalzmenge. — 5. Der weifse, oder gelblich weifse Körper, der s mäfsig konzentrierten Lösungen abscheidet, ist ein wasserhaltiges Stanninit ziemlich unbestimmter Zusammensetzung. *Mor*

Über Bleitetrachlorid, von H. Friedrich. (*Ber. deutsch. chem. G* 1434—1436.)

Aus der auch von Classen und Zahorsky (*diese Zeitschr.* **4**, 100) erl Doppelverbindung von Chlorammonium und Bleitetrachlorid [nach Class Zahorsky $2PbCl_4.5NH_4Cl$, nach Friedrich, sowie nach Wells (*diese Zei* 337) $PbCl_4.2NH_4Cl$, entsprechend dem isomorphen Pinksalz] erhielt V durch Behandlung mit gekühlter konzentrierter Schwefelsäure unte Entwickelung das Bleitetrachlorid selbst als klare, gelbe, stark lichtbre spezifisch schwere, aber leichtbewegliche Flüssigkeit, an der Luft rauche zu Cl_2 und $PbCl_2$ zersetzlich, unter konzentrierter H_2SO_4 in der Kälte beständig, beim Erwärmen explosionsartig zersetzlich. Spez. Gew. bei 0° Es erstarrt bei —15° zu einer krystallinischen gelblichen Masse, liefert in de mit wenig Wasser ein leicht zersetzliches Hydrat, mit viel Wasser Pb(O

HCl, mit wenig gekühlter Salzsäure einen krystallinen gelben Körper, vielleicht H_2PbCl_6. Die Unempfindlichkeit gegen Schwefelsäure teilt es mit Zinntetrachlorid.
Moraht.

Gemischte Doppelhalogenverbindungen von Blei und Kalium, (Nachtrag) von Ch. H. Herty. (*Amer. chem. Journ.* **15**, 357—359.)

Angeregt durch die von Wells aufgefundenen Kaliumbleidoppelhalogene (*diese Zeitschr.* **3**, 195) stellt Verfasser in Fortsetzung seiner früheren Arbeit (*Amer. chem. Journ.* **15**, 81, *diese Zeitschr.* **4**, 393 Ref.), durch Zusatz von Bleibromid zu Bromkalium $K_2PbBr_4 + H_2O$, und durch Zusatz von Bleibromid und etwas Bleijodid zu Bromkalium Gemische von $K_2PbBr_4 + H_2O$ und $K_2PbJ_4 + H_2O$ her.
Rosenheim.

Über die Verbindungen von Arsentrioxyd mit Schwefeltrioxyd, von A. Stavenhagen. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 283—284.)

In den Fugen des Mauerwerks eines Kiesofens der „Hermania" in Schönebeck a. d. Elbe wurden grofse durchsichtige Krystalle gefunden, die sich an der Luft aufserordentlich schnell zersetzten. Analysen des Verfassers ergaben für dieselben die Zusammensetzung $As_2O_3(SO_3)_3 = As_2(SO_4)_3$. Beim Erwärmen von As_2O_3 mit rauchender Schwefelsäure erhielt Verfasser feine Nadeln, die schon früher (Schulz-Sellac, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **4**, 109) als $As_2O_3(SO_3)_3 + SO_3$ beschrieben sind. Aus konzentrierter Schwefelsäure und As_2O_3 wurde ferner noch eine glasige Masse von der Zusammensetzung $As_2O_3 . SO_3 = (AsO)_2SO_4$ erhalten. *Rosenheim.*

Über Chromdischwefelsäure, Chromtrischwefelsäure und Chromsulfochromsäure, von A. Recoura. (*Compt. rend.* **116**, 1367—1370.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche (*diese Zeitschr.* **1**, 387) erhält Verfasser die Chromdischwefelsäure, eine vierbasische Säure, von der Zusammensetzung $H_4(Cr_25SO_4)$ durch Verbindung von 1 Mol. grünem Chromsulfat mit 2 Mol. Schwefelsäure und eine sechsbasische Chromtrischwefelsäure $H_6(Cr_26SO_4)$ aus 1 Mol. grünem Chromsulfat und 3 Mol. Schwefelsäure.

Zur Darstellung der Verbindungen wird die Lösung von 1 Mol. violettem Chromsulfat mit 1 Mol. Schwefelsäure (zur Gewinnung der Chromschwefelsäure $H_2(Cr_24SO_4) + nH_2O$) bezw. 2 oder 3 Mol. Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft und die erhaltenen grünen Massen im Trockenofen bei 110—120° erwärmt. In ihnen sind durch die gewöhnlichen Reagentien weder Chrom noch Schwefelsäure nachweisbar. Salze der Säuren werden entsprechend durch Eindampfen von Chromsulfat mit Metallsulfaten erhalten.

Den gewonnenen Verbindungen schreibt Verfasser folgende Konstitution zu:

$(SO_4)_3Cr_2$	$(SO_4)_2Cr_2(SO_4H)_2$	$(SO_4)Cr_2(SO_4H)_4$	$Cr_2(SO_4H)_6$
Chromsulfat,	Chromschwefelsäure,	Chromdischwefelsäure,	Chromtrischwefelsäure.

Ferner wurde durch Einwirkung von 1 Mol. Chromsäure auf 1 Mol. grünes Chromsulfat eine Chromsulfochromsäure von der Konstitution $(SO_4)_2Cr_2<{SO_4H \atop CrO_4H}$ erhalten, also eine Chromschwefelsäure, in der ein HSO_4 durch $HCrO_4$ ersetzt ist. Die Neutralisationswärme zeigt, dafs erst die Gruppe HSO_4 und dann $HCrO_4$ durch Basis abgesättigt wird.
Rosenheim.

Über das Natriumsalz der Überchromsäure, von C. Häussermann. (*Journ. pr. Chem.* **48**, 70—72.)

Die Verbindung wird erhalten durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf in Wasser verteiltes Chromhydroxyd bei + 10 bis + 20°. Aus der gelbbraunen

Flüssigkeit krystallisiert bei niedriger Temperatur das Salz in braunroten, glänzenden, anscheinend monoklinen Krystallen aus, welche die Zusammense $Na_6Cr_2O_{15} + 28H_2O$ besitzen. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die für die Überchromsäure charakteristische Färbung hervor. *Hofmann*

Beitrag zur Kenntnis des Kobalts, von Ed. Donath. (*Monatsh. f.* (93—108.)

Die tiefblaue Lösung, welche man beim Behandeln kobaltoxydulhaltiger N: schläge mit konzentrierter Kalilauge erhält. ist eine Lösung von Kobaltox in genannter Lauge. *Hofmann*

Analytische und angewandte Chemie.

Über die Trennung des Baryts, Strontians und Kalks, von R. Fresi (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 312—317.)

Auf Grund seiner eingehenden kritischen Untersuchungen über die Tren der drei Erden (vergl. *Zeitschr. anal. Chem.* **29**, 20, 143, 413; **30**, 18, 452, **32**, 189; *diese Zeitschr.* **4**, 397. Ref.) empfiehlt Verfasser folgende Methode qualitativen und quantitativen Bestimmung. 1. Zur qualitativen Analyse: Karbonate der Erden werden in Salpetersäure gelöst, vollständig eingetro und die Nitrate mit Ätheralkohol behandelt. Calcium geht in die alkohol Lösung und wird durch Schwefelsäure nachgewiesen. Die zurückgeblieb Nitrate werden unter Zusatz von wenig Essigsäure in Wasser gelöst und (Aufkochen mit neutralem chromsauren Kali auf Baryum geprüft. Im Filtrat durch kohlensaures Ammon Strontium aus. 2. Für die quantitative An kommen folgende Methoden in Betracht: a) Man trennt durch Behandlun Nitrate mit Ätheralkohol Baryum und Strontium vom Calcium und scheidet aus der Lösung der ersteren das Baryum als Chromat ab. b) Man scheidet das Baryum als chromsaures Salz ab, führt Strontium und Calcium in Karbo dann in Nitrate über und trennt diese durch Ätheralkohol. *Rosenheim.*

Über die Behandlung von Baryumsulfat in der Analyse, von J. J. Phi (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **45**, 468—472.)

Die zahlreichen Analysen ergeben, dafs Alkalichloride, die bei Geger überschüssiger Schwefelsäure mitgerissen werden, das Baryumsulfat verunrein und dafs das Reinigungsverfahren mit Salzsäure nichts hilft. Die einzig g Reinigungsmethoden sind nach Phinney das Schmelzen mit Natriumkarbonat, laugen und Neufällen als Sulfat, oder das Abrauchen aus der Lösung in ko trierter Schwefelsäure. *Moraht.*

Über die Bestimmung der Manganoxyde durch Wasserstoffsuperox von A. Carnot. (*Compt. rend.* **116**, 1295—1297.)

Verfasser benutzt, wie früher schon Lunge (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 1 die Umsetzung von Manganoxyden und angesäuertem Wasserstoffsuperoxy Manganoxydulsalzen und Sauerstoff, um durch Messen des freien Sauerstoffe Manganoxyde zu bestimmen. Der vom Verfasser benutzte Apparat wir schrieben. *Rosenheim.*

Verbesserung der Reinschschen Arsenprobe, von John Clark. (*J. chem. Soc.* **63**, 886—889.)

Verfasser entzieht der salzsauren Lösung der zu untersuchenden Sub durch dreimaliges Behandeln mit blanken Kupferblättchen alles Arsen und Anti

die sich auf demselben abscheiden, löst letztere in Alkali und Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte, erhitzt nach dem Filtrieren, säuert nach dem Einengen mit Salzsäure an und trennt das Arsen vom Antimon durch Destillation mit Ferrochlorid. Die Bestimmung beider Metalle geschieht als Trisulfide; die Methode ist einfacher und schneller ausführbar, als die von MARSH, welch' letztere auch nunmehr noch anwendbar ist, und giebt gute Resultate. *Moraht.*

FLEITMANNs Probe auf Arsensäure, von JOHN CLARK. (*Journ. chem. soc.* **63**, 884—885.)

Während sich arsenige Säure, Realgar, Auripigment durch Erwärmen mit Aluminium, Zink oder Natriumamalgam in alkalischer Lösung als Arsenwasserstoff gut nachweisen lassen, ist dies nach CLARK bei Arsensäure nicht der Fall. *Moraht.*

Über die Bestimmung des Bors, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **116**, 1084—1091.)

Verfasser prüft die zur Bestimmung des Bors vorgeschlagenen Methoden und findet, dafs die von GOOCH angegebene Bestimmung, die auf der Wirkung von Methylalkohol auf Borsäure beruht, die besten Resultate ergiebt. Ein vom Verfasser beschriebener Apparat und einige kleine Modifikationen, die im Original einzusehen sind, erlauben ein schnelleres Arbeiten und vermeiden die Fehlerquelle, die durch Verflüchtigung kleiner Mengen Borsäure bedingt war. Das borsäurehaltige Destillat wird zum Schlufs zu reinem gelöschten Kalk, der vorher als Ätzkalk gewogen ist, in einen Platintiegel gebracht, das Gemisch bei etwa 70° auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, dann bei allmählich gesteigerter Temperatur getrocknet und schliefslich bis zur Gewichtskonstanz auf dem Gebläse geglüht. Das Calciumborat wird gewogen. (Vergl. A. REISCHLE, *diese Zeitschr.* **4**, 111.) *Rosenheim.*

Volumetrische Bestimmung der Pyrophosphorsäure und der Alkalipyrophosphate, von G. FAVREL. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) **9**, 446—448.)

Pyrophosphorsäure verhält sich bei Anwendung von Cochenille als Indikator wie eine einbasische Säure, und wie eine zweibasische, wenn man eine blaue Indikatorlösung (POIRRIERS Marke 64 B) zusetzt. Verfasser benutzt diese Beobachtungen zur Titration der Säure und ihrer Alkalisalze. *Rosenheim.*

Volumetrische Bestimmung der Alkalien in Alkaliarseniten, von G. FAVREL. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) **9**, 448—449.)

Arsenige Säure wirkt auf Cochenillelösung nicht ein. Demgemäfs titriert Verfasser arsenigsaure Alkalien direkt mit Salzsäure unter Cochenillezusatz. Der Farbenumschlag tritt erst ein, wenn alles Alkali mit Salzsäure abgesättigt ist. *Rosenheim.*

Notiz über die Fabrikation von Natriumchlorat, von G. A. SCHOEN. (*Bull. soc. ind. Mülhouse* [1893] 93—94.)

Notiz über eine neue Methode zur Darstellung von Chromoxyd auf trockenem Wege, von H. SCHÄFFER. (*Bull. soc. ind. Mülhouse* [1893] 97—99.)

Die Bedeutung des Magnesits für die basische Ausfütterung von Flufseisenöfen, von W. WEDDING. (*Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefleifses.* [1892] Heft 2.)

Abnützung von Metallflächen durch dagegenströmenden Wasserdampf, von J. WALTER. (*Chem. Ind.* **16** [1893], 170—171.)

Beiträge zur Technologie der Alkalidichromate, von C. HÄUSSERMANN. (*Dingl. Journ.* **288**, 93—96, 111—113, 161—162.)

Monographie der Chromatindustrie. *Rosenheim.*

Über die Rosafärbung der Calciumchloratflüssigkeit, von E. WAGNER (*Chem.-Zt.* **17**, 653.)

Dieselbe rührt von Übermangansäure her.

Ein Thermostat für Temperaturen zwischen 50 und 300°, von A. MAHLKE (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **13**, 197—200.) *Hofmann.*

Über einen Regenerativgasofen, von G. BIGOT. (*Mon. scient.* [4] **7** (1893) 519—520.)

Über die Flammen-Spektra einiger Metalle, von D. COCHIN. (*Compt. rend.* **116**, 1055—1057.)

Die Flammen-Spektra der Alkali- und Erdmetalle sind in ihrem sichtbaren Teile nicht identisch mit den Spektren, welche man vermittelst des elektrischen Funkens erhält. Verfasser hat nun die Grenzregion im Gebiete der violetten und ultravioletten Strahlen untersucht und die Photographien dieses Teiles der erhaltenen Flammen-Spektra mit den durch den elektrischen Funken erzeugten Spektren verglichen. *Rich. Jos. Meyer.*

Die Mineralwässer von Askern in Yorkshire, von C. H. BOTHAMLEY (*Journ. chem. soc.* **63**, 685—696.)

Bemerkung über die Verteilung von Säuren und Basen in Lösungen welche Calcium, Magnesium, Kohlensäure und Schwefelsäure enthalten, sowie über die Zusamemnsetzung von Mineralwässern, von C. H. BOTHAMLEY. (*Journ. chem. soc.* **63**, 696—699.)

Eine Reihe von Versuchen zeigte nach BOTHAMLEY, dafs, wenn man von Dissoziation in Jonen absieht, in Lösungen mit obigen Bestandteilen die Schwefelsäure an Magnesium gebunden ist, und nicht, wie allgemein angenommen, an Calcium. Die therapeutische Wirkung der Wässer von Askern unterstützt diese Anschauung. *Moraht.*

Über die Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer, von GIULIO TOLOMEI (*Ann. Chim. e di Farm.* [18] **5**, 297.)

Nach RIBAN und PARMENTIER ist die Quantität des in Mineralwässern gelösten Eisens sehr schwankend und beträgt oft von 0.0809 bis 0.0007 g pro Liter. Verfasser hat die meisten in Italien gebräuchlichen Wässer untersucht und gleich früheren Autoren gefunden, dafs die in Flaschen aufbewahrten Eisenwässer weniger Fe enthalten, als an der Quelle. Das Wasser von Tamerici hatte sich nach einigen Jahren der Aufbewahrung in eine Lösung von H_2S verwandelt und begonnen, S abzuscheiden. Es wurden bei bakteriologischer Untersuchung grosse Mengen von Proteus sulfureus (HOLSCHEWNIKOFF) und andere Bakterien der Gattung Beggiatoa gefunden, die nach WINOGRADSKY H_2S absorbieren und denselben in S und H_2O verwandeln. Dies brachte Verfasser auf den Gedanken, auch für die Zersetzung der Eisenwässer ähnliche Gründe zu suchen. WINOGRADSKY hat schon eine Reihe von Bakterien als Eisenbakterien zusammengefafst, die zu ihrem Leben $FeCO_3$ brauchen und es in Fe_2O_3 verwandeln. Verfasser hat die in käuflichen Mineralwässern stets vorhandenen Bodensätze unter entsprechenden Kautelen auf Nährboden gebracht und stets Kulturen von Eisenbakterien, unter welchen Leptorix ochracea (KÜTZING) vorherrschte, erhalten. Von 56 untersuchten Flaschen waren nur 3 frei von diesen Bakterien, und diese 3 hatten den richtigen Eisengehalt, während bei den anderen oft nur noch Spuren nachweisbar waren. Verfasser stellte künstlich Eisenwasser von 0.1 g pro Liter Gehalt her, setzte einem Teil der Flaschen Eisenbakterien zu, während die anderen sorgfältig sterilisiert

wurden. Nach 5 Monaten zeigten die sterilisierten Flaschen fast genau den ursprünglichen Gehalt; bei den Flaschen, welche Bakterien enthielten war er zum Teil bis auf 0.0007 g pro Liter verschwunden. Verfasser hält so den Beweis für erbracht, dafs die Zersetzung der Eisenwässer auf die Thätigkeit von Eisenbakterien zurückzuführen sei. *Sertorius.*

Über Sprengstoffe, von Heinrich Biltz. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1378—1383.)

Die meisten Sprengstoffe, wie Nitroglycerin, Dynamit, Schiefsbaumwolle, Pikrinsäure und das neue Militärschiefspulver sind schlechte Leiter ihrer eigenen Explosion und vermögen für sich allein nicht zur brisanten Zersetzung zu kommen. Durch Initialentzündung vermittelst anderer Sprengstoffe, wie Knallquecksilber, werden sämtliche Moleküle des Explosivstoffes gleichzeitig getroffen und zur Zerlegung veranlafst. Das Knallquecksilber, sowie Chlorstickstoff, die Diazokörper u. a., vermögen die eigene Explosion gut zu leiten; bei ihnen ist also nicht, wie bei den zuerst erwähnten Substanzen, ein Unterschied zwischen Verbrennung und Explosion zu machen. *Moraht.*

Über die Anwendung des Jodkaliums zur Analyse einiger Mineralien, von A. Damour. (*Bull. soc. franc. de Min.* **15**, 124—125.)

Durch ein Gemenge von Jodkalium mit Salzsäure werden zersetzt: Eisenglanz, Magneteisen, Hammerschlag, Titaneisen, Ceroxyduloxyd, Stilbith. Die Sulfide, Schwefelantimon und Schwefelarsenverbindungen, werden unter H_2S-Entwickelung zersetzt. *Hofmann.*

Mineralogie und Krystallographie.

Mineralogische Notizen, von Alfred J. Moses. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **45**, 488—492.)

Untersucht wurden Pyritkrystalle von Kings Bridge, N. Y., und Ettringit von Tombstone, Arizona: letzterer besitzt die Zusammensetzung $H_{28}Ca_{10}Al_4O_{30}.5SO_3 + 40H_2O$ vom Typus $2R_2O_3.SO_3 + nH_2O$. *Moraht.*

Über Pentlandit von Sudbury, Ontario, Kanada, nebst Bemerkungen über drei vermutete neue Abarten aus derselben Gegend, von S. L. Penfield. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **45**, 493—497.)

Der untersuchte Pentlandit war ein normales Sulfid mit dem Verhältnis $S : (Fe + Ni) = 1.044 : 1.047$, also fast genau 1 : 1. Penfield hält es nicht für gerechtfertigt, in den von Emmens beschriebenen Abarten Folgerit, Blueit und Whartonit besondere Mineralien anzunehmen. *Moraht.*

Über die Entstehung der natürlichen Phosphate, insbesondere derjenigen, die den Phosphor organisierten Wesen verdanken, von A. Gautier. (*Compt. rend.* **116**, 1271—1276.)

Verfasser unterscheidet: 1. Phosphate, die sich in vulkanischem Gestein finden, entstanden aus Metallphosphiden durch allmähliche Oxydation; 2. Phosphate in neptunischem Gestein, meist durch heifse Quellen an die Erdoberfläche gebracht; 3. Phosphate animalischen Ursprungs. Die Bildung der letzteren erklärt sich dadurch, dafs bei der Fäulnis der organischen Substanz zunächst Ammoniumphosphat entstand, welches sich mit Karbonaten der Erden und Metalle umsetzte. Verfasser zeigt experimentell so die Bildung des Brushit (zweibasischer phosphorsaurer Kalk) neben dreibasischem Calciumphosphat. *Rosenheim.*

Untersuchungen über das Eisen von Ovifak, von H. MOISSAN. (*Comp* **116**, 1269—1271.)

Verfasser untersucht (vergl. *diese Zeitschr.* **3**, 481 und **4**, 157) versc Proben des Meteoreisens von Ovifak auf ihren Gehalt an Diamant und G Er findet in einer Saphire, in dreien amorphen Kohlenstoff, in zweien „si blähenden" Graphit, in einer gewöhnlichen Graphit; jedoch nirgends Diar

Rosenhei

Bücherschau.

Handbuch der anorganischen Chemie, unter Mitwirkung von Dr. BE Dr. GADEBUSCH, Dr. HAITINGER, Dr. LORENZ, Prof. Dr. NERNST, Dr. I Prof. Dr. SCHELLBACH, Prof. Dr. VON SOMMARUGA, Dr. STAVENHAGE Dr. ZEISEL, herausgegeben von Dr. O. DAMMER. III. Band. St Verlag von Ferdinand Enke. 1893.

Von diesem ausführlichen Handbuch der anorganischen Chemie, 3 Bänden erscheinen soll, sind innerhalb kurzer Zeit Band I und III zu gabe gelangt. Der erste Band, welcher vornehmlich das vorzüglich ab Kapitel der allgemeinen und physikalischen Chemie von NERNST enthielt, ist vor einiger Zeit in *dieser Zeitschr.* besprochen worden. Auf die sp anorganischen Teile, im besonderen auf Band III einzugehen, zögerte R mit Absicht wenige Monate, um erst nach wirklicher Benutzung jenes Hand ein Urteil über dasselbe abzugeben. Hiernach erscheint dem Referent DAMMERsche Lehrbuch ohne Zweifel als sehr wertvoll für denjenigen, wissenschaftlich arbeitet. Die einzelnen Abschnitte sind ganz vorzüglich und ge haft abgefafst. Jedoch wurde es in mehreren Fällen unangenehm empfunde man an der Hand dieses ausführlichen Lehrbuches nicht sofort die Ti Originalarbeiten auffand, aus denen die Daten für den Text der betre Stellen entnommen waren. Ferner erscheint der Stoff nicht in allen Fälle vollständig einheitlichem Prinzip geordnet, was manchmal die Benutzung Handbuches als Nachschlagewerk verlangsamt. So sind beispielsweis Molybdän im Kapitel „Molybdän und Schwefel" die Sulfide, Sulfosäur Molybdänschwefelsäuren behandelt, während die Sulfomolybdate gemeins mit den Sauerstoffsalzen des Molybdäns in den einzelnen Kapiteln Molybd Kalium, Molybdän und Natrium, Molybdän und Ammonium besproche Ungefähr 100 Seiten später im selben Bande III sind im Kapitel „Vanad Schwefel" nicht nur die Sulfide, sondern zugleich auch die Sulfovanad gehandelt. Auch fehlt z. B. bei Letzteren das Citat der Originalarbeiten. D kleine Mängel lassen sich durch eingehendere Durchsicht des von verschi Autoren gelieferten Stoffes von Seiten des Herausgebers des Werkes ver Trotzdem ist das vorliegende Handbuch jedoch für den speziellen Anor von besonderem Werte, weil in demselben, zumal wenn auch Band II in der nächsten Monate erscheinen wird, das gesamte Gebiet der anorganischen in umfassender Weise und von fast einheitlichem Zeitpunkte aus zusamme ist. Durch das schnelle Erscheinen dieses Werkes bietet dasselbe manche vor einem solchen, das in einzelnen Lieferungen im Laufe mehrerer Ja Ausgabe gelangt.

Kri

Die Karbide des Siliciums.

Von

OTTO MÜHLHAEUSER.

Mit 2 Figuren im Text.

Erhitzt man ein Gemenge von Kieselsäure und Kohlenstoff im elektrischen Ofen auf ca. 3500° C., so entweicht Kohlenoxyd, und es entsteht ein neues Material. Die Umsetzung findet im Sinne der folgenden Gleichung statt:

$$SiO_2 + 2C = SiC + 2CO.$$

Auch aus kieselsaurer Thonerde und Kohlenstoff kann der Körper dargestellt werden. Der auf diese oder jene Weise erhaltene, neue Edelstein, ein Krystall, teilt viele Eigenschaften, vor allem die Härte, mit dem Diamanten. Je nach der Reinheit der Ausgangsmaterialien erhält man farblose, gelblichgrüne, bläulichgrüne, oder bläulichweifse Krystalle.

Entdeckt wurden die Krystalle von dem Elektrotechniker EDWARD ACHESON, ihm dankt man auch die Darstellungsmethode und deren Erhebung zum Fabrikationsverfahren. Der Anteil, den der Verfasser an der Erfindung hat, beschränkt sich im wesentlichen auf die Entdeckung des Wesens des Prozesses und der Natur der dabei entstehenden Haupt- und Nebenprodukte. Im folgenden sind die Resultate der von mir im Jahre 1892 ausgeführten Untersuchung mitgeteilt.

Zur Darstellung des krystallisierten Siliciumkarbids, des Karborundum, verwendet man im grofsen nicht reinen Kohlenstoff und reine Kieselsäure, sondern die billigen und leicht beschaffbaren Materialien Sand und Koks. Als Zuschlag dient Kochsalz. Die Rolle des letzteren ist in erster Linie eine mechanische: es soll beim Erkalten der Reaktionsmasse die wenig, bezw. unangegriffenen Teile der Sand-Kohlemischung zu einem Ganzen zusammenbacken und so die Trennung von den Krystallen erleichtern. Aufserdem soll das Salz das Abbrennen der Kohle an der Oberfläche erschweren.

Qualität der Ausgangsmaterialien:

Kochsalz. Dasselbe entstammte einer im Staate New Yo gelegenen Saline. Es enthielt Magnesia, Kalk und Schwefelsäu als Verunreinigungen. Die Ermittelung der Bestandteile geschah der nachstehenden Weise.

1. Bestimmung des Wassers: 2.3179 g Substanz verloren beim Trockn 0.0105 g Wasser = 0.45 .

2. Bestimmung der SO_3: 18.6736 g Kochsalz wurden im Liter gelöst. V dieser Lösung wurden 100 ccm mit $BaCl_2$-Lösung gefällt. Man erhielt 0.029 $BaSO_4$ = 0.54 % SO_3.

3. Bestimmung des CaO: Eine Lösung von 1.8673 g Salz wurde mit o saurem Ammoniak gefällt u. s. w. Man erhielt nach starkem Glühen 0.008 CaO = 0.47 %.

4. Bestimmung des MgO: Spuren.

5. Bestimmung des NaCl: 100 — 0.45 — 0.54 — 0.47 = 98.54%.

Das Salz hatte also die Zusammensetzung:

NaCl	98.54 %
CaO	0.47 %
SO_3	0.54 %
H_2O	0.45 %.

Sand. Der Sand, sog. Millington Silex, enthält Eisen-, Thon erde-, Kalk- und Magnesiaverbindungen in Spuren. Die quantitativ Analyse ergab folgende Resultate:

1. Bestimmung des Wassers: 3.892 g Sandpulver, bei 120° getrockne gaben ab 0.0004 g Wasser = 0.01 %.

2. Bestimmung organischer Substanz: 3.8923 g Substanz (scha getrocknet) verloren beim Glühen 0.0017 g = 0.06 %.

3. Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd:

1.7937 g fein gemahlener Sand wurden im Platintiegel mit einigen Tropf Wasser angefeuchtet, mit ca. 8 Tropfen koncentrierter Schwefelsäure versetzt u dann mit so viel Flufssäure, dafs das Sandmehl vollständig mit Flüssigkeit bedec war. Nachdem der gröfste Theil der Kieselsäure sich als SiF_4 verflüchtigt hat wurde eingedampft, getrocknet und geglüht. Dann wurde der Rückstand (0.5681 mit 2.0675 g $KNaCO_3$ geschmolzen. Die kalte Schmelze wurde mit Was extrahiert, mit HCl zur Trockene gedampft u. s. w., noch vorhandene SiO_2 filtriert und im Filtrate, nach Behandlung mit Br, Thonerde und Eisenoxyd Ammoniak ausgefällt. Man erhielt 0.0051 g = 0.29 % Fe_2O_3 — Al_2O_3.

4. Bestimmung des CaO: Aus dem Filtrat wurde der Kalk mit ox saurem Ammon abgeschieden. Man erhielt 0.0014 g = 0.07 % CaO.

5. Bestimmung des MgO: Aus dem Filtrate von 4 durch Fällen Natriumphosphat erhalten u. s. w. 0.0012 g $P_2O_7Mg_2$ = 0.02 % MgO.

6. Bestimmung der SiO_2: 100 — (0.29 + 0.07 + 0.02 + 0.01 + 0.06) = 99.55

Der Millington-Sand hat demnach die Zusammensetzung:

SiO_2	99.55 %
Al_2O_3 Fe_2O_3	0.29 %
CaO	0.07 %
MgO	0.02 %
H_2O	0.01 %
Organische Substanz	0.06 %.

Koks. Derselbe entstammte einer pennsylvanischen Kokerei und war wahrscheinlich aus Monongahela-Kohle bereitet.

1. Bestimmung des Wassers: 1.0404 g Koksmehl wurden 4 Stunden lang bei 150° C. getrocknet und verloren dabei 0.0029 g Wasser = 0.28 %.

2. Bestimmung der Asche: 1.0404 g Koksmehl wurden im offenen Platintiegel verascht. Es hinterblieben 0.1015 g = 9.76 % Asche.

3. Bestimmung des Kohlenstoffes: 100 — (0.28 + 9.76) = 89.96 % C.

Zwecks Bestimmung der Zusammensetzung der Asche wurde eine gröſsere Menge derselben dargestellt, zum feinen Mehle verarbeitet und analysiert.

Nach Ermittelung der qualitativen Zusammensetzung wurde die quantitative Analyse, wie folgt, ausgeführt:

a) Bestimmung der Phosphorsäure:

0.4329 g Aschenmehl wurden behufs Auflösung von vorhandenem Calcium-Phosphat mit konzentrierter Salzsäure behandelt und der verbleibende Rückstand mit Wasser vollständig ausgewaschen. Das Filtrat (I) wurde beiseite gestellt, der Rückstand getrocknet, geglüht und mit der zehnfachen Menge Na_2CO_3 geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser extrahiert, vom Rückstande abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und zur Trockene verdampft. Man löste wieder in verdünnter Salzsäure auf und filtrierte zu (I). Die vereinigten Filtrate wurden mit wenig Eisenchlorid-Lösung versetzt, zuletzt mit Ammoniak in geringem Überschuſs. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure erhitzte man einige Minuten zum Kochen. Dann wurde filtriert und der Niederschlag zweimal mit kochendem Wasser ausgewaschen. Nun löste man in verdünnter Salzsäure (1 : 1) und dampfte fast zur Trockene. Zur schwach salzsauren Lösung fügte man eine Auflösung von 5 g Citronensäure in 15 ccm Wasser, dann 10 ccm Magnesia-Mixtur und so viel Ammoniak, um die Lösung schwach alkalisch zu machen. Die Mischung wurde nun mit kaltem Wasser gekühlt und mit dem halben Volum konzentriertem Ammoniak unter Umrühren versetzt. Man lieſs über Nacht stehen. Nach dem Filtrieren wurde der Filterrückstand mit einer Mischung von 1 Teil Ammoniak und 2 Teilen Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Man erhielt 0.0035 g $P_2O_7Mg_2$ = 0.52 % P_2O_5.

2. Bestimmung der Kieselsäure: 0.600 g Asche wurden im Tiegel mit 6.0 g Soda aufgeschlossen u. s. w. und gaben 0.3407 g = 56.66 % SiO_2.

3. Bestimmung von Fe_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5. Das Filtrat von 2 wurde zum Kochen erhitzt, mit Br-Wasser behandelt, schwach mit Ammoniak versetzt u. s. w. Man erhielt 0.2434 g = 40.57 % Fe_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5.

a. Bestimmung des Fe_2O_3: Der Tiegelinhalt wurde mit 2.5 geschlossen. Dann löste man in HCl, fügte einige Krystalle Citrone klaren Lösung, dann einen Überschufs von Ammoniak, endlich eine fris Lösung von Schwefelammonium. Den Niederschlag liefs man absitzen. Filtrieren und Auswaschen mit schwefelammonhaltigem Wasser löste ı fügte etwas Br-Wasser hinzu, kochte und fällte das Eisen mit Amr Man erhielt 0.0553 $Fe_2O_3 = 22.71\%$.

b) Bestimmung der Thonerde: 40.57 — (0.52 + 22.71) = 17.

4. Bestimmung des **CaO**: Mutterlauge von 3 auf 100 ccm wurde kochend mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon versetzt u. erhielt 0.0109 g = 1.81% CaO.

5. Bestimmung des **MgO**: Mutterlauge von 4 wurde m Ammoniak und Natriumphosphat versetzt u. s. w. Nach dem Glühen 0.0105 g $P_2O_7Mg_2 = 0.63\%$ MgO.

6. Bestimmung der SO_3: 0.7633 g Asche wurden mit sch saurem Wasser extrahiert und das Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt. M 0.0003 g = 0.01% SO_3.

7. Bestimmung von **Cl**: 0.4302 g Substanz geben nach dem mit verdünnter Salpetersäure und Fällen mit $AgNO_3$: 0.002 g AgCl =

8. Bestimmung von Kali und Natron: 100—(56.66 + 1.8 40.57 + 0.01 + 0.11) = 0.21%.

Die Zusammensetzung der Koksasche ist daher:

SiO_2	56.66%
P_2O_5	0.52%
SO_3	0.01%
Cl	0.11%
Fe_2O_3	22.71%
Al_2O_3	17.34%
CaO	1.81%
MgO	0.63%
K_2O, Na_2O	0.21%.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des pennsyl Koks, wie folgt:

C	90.24%
H_2O	0.28%
SiO_2	5.53%
P_2O_5	0.05%
SO_3	0.00%
Cl	0.01%
Fe_2O_3	2.22%
Al_2O_3	1.69%
CaO	0.18%
MgO	0.06%
K_2O, Na_2O	0.02%.

Die Reaktion:

Man mischt 100 Teile fein gepulverten Koks mit 100 Teilen Sand und 25 Teilen Salz von obiger Zusammensetzung. Die Erhitzung der Mischung wird in einem elektrischen Ofen, einem aus feuerfesten Backsteinen erbauten Troge, an dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen, vorgenommen. Letztere stehen mit dem Strom-Transformator, dieser mit der Wechselstrom-Dynamomaschine in Verbindung.

Die Beschickung des Ofens geschieht in der Art, dafs man die Masse gleichmäfsig um einen die Elektroden verbindenden Kohlenstoffkern anordnet.

Ist der Ofen beschickt, so läfst man den Strom durch den Kohlenwiderstand gehen. Die elektrische Energie wird dann im Kohlenkerne in Wärmeenergie umgewandelt: der Kohlekern und die Mischung werden heifs, rot-, gelb-, endlich weifsglühend. Die Reaktion giebt sich bald an der Bildung von Gasen zu erkennen, gelbe und blaue Flämmchen flackern auf, Irrlichtern gleich, von einer Stelle zur anderen hüpfend. Steigert sich die Hitze im Innern der Masse, so hört das Wandern der Lichter auf, die Gase brennen ruhig und mit starker Flamme an einer und derselben Quelle. Bei noch stärkerer Hitze, wenn das die Masse enthaltende Kochsalz geschmolzen und teilweise an die Oberfläche gewandert ist, durchbrechen die aus dem Innern kommenden Gase unter Brausen und Auswurf von Sand und Kohle die Decke an einer, oder mehreren Stellen; es findet Eruption statt, eine mächtige Flamme entsteigt dem Krater, Wolken weifser Dämpfe umhüllen die fahle Flamme und eine dunkle Masse fliefst aus, welche an den Wänden des Ofens u. a. O. in glänzend braunen Gebilden erstarrt. Das Ganze gewährt das Bild eines in voller Thätigkeit sich befindenden Vulkans. Nach einiger Zeit werden die Ausbrüche schwächer, die Flammen kleiner und kleiner, schliefslich hören sie ganz auf zu brennen. Die Rinde des Reaktionsballes zeigt den erloschenen Krater, ist an einigen Stellen mit Ausflüssen, an anderen mit einem schneeweifsen Beschlage, der öfters zu blumenkohlartigen Blüten zusammensinterte, bedeckt. Das Innere des Balles befindet sich noch in vollster Weifsglut. Man stellt aber den Strom, bezw. die Wärmezufuhr ab, da augenscheinlich die Reaktion sich vollzogen hat.

Struktur und Zusammensetzung der Masse.

Durchschneidet man den Reaktionsball in der Längs- und Querrichtung, so erhält man die Schnitte der Figuren 1 und 2. Man erkennt deutlich 6 Schichten, welche einander und den Kohlenkern

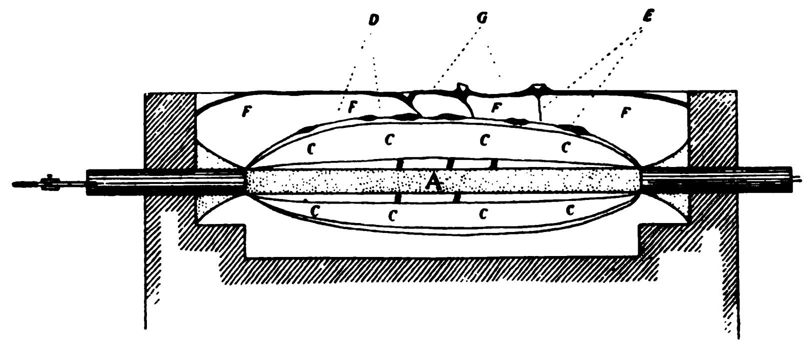


Fig. 1.

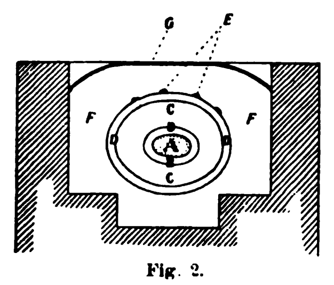


Fig. 2.

schalenartig umhüllen. In der Figur stellt *A* den unverändert gebliebenen Wärme-Radiator, bezw. Kohlenwiderstand dar, *B* eine denselben umgebende Graphitzone, *C* die Zone des krystallisierten Siliciumkohlenstoffes. *D* ist eine Schichte amorphen Siliciumkarbids, *E* die Zone eines zwischen den Schichten *D* und *F* in Nestern vorkommenden mineralischen Faserstoffes. *F* ist die Zone der nur wenig alterierten ursprünglichen Mischung, *G* eine harte, aus viel Kochsalz bestehende Rinde.

Die Zone *B*.

Der in dieser Zone vorkommende Graphit liegt auf dem Kohlenstoffkerne dicht auf, hat aber keinen Zusammenhang mit demselben, dagegen hängen die schwarzen Krystalle mit der überliegenden Schichte der grünen Krystalle innig zusammen und bilden mit ihnen einen den Kern umfassenden Mantel, dessen zur Achse senkrecht stehenden und radial angeordneten Krystallstrahlen im unteren Teile schwarz, im oberen grün erscheinen. Die dem Kerne zugekehrte schwarze Graphitschale hat ein loseres Krystallgefüge, als die obere grüne Siliciumkarbidschale, welche dicht gefügt ist.

Die schwarze Krystallschichte zerfällt beim Berühren leicht und läfst sich durch Druck auf ein sehr geringes Volumen reduzieren. Diejenigen Teile, welche dem Kerne nahe liegen, bestehen aus reinem

Graphit. Der Graphit kommt in hexagonalen Blättchen vor, welche manchmal an Jodschuppen erinnern; sie schwärzen beim Reiben die Finger metallisch glänzend, fühlen sich fettig an u. s. w., zeigen alle Eigenschaften des natürlichen Graphits. Die Form der Graphitkrystalle ist diejenige des krystallisierten Siliciumkohlenstoffes, aus dem sie offenbar entstanden sind. Ähnlich, wie Holz unter Beibehaltung der Struktur bei der trockenen Destillation in Kohle übergeht, so geht das Siliciumkarbid unter Beibehaltung seiner Form in Graphit über. Es spaltet sich bei der hohen Temperatur, welche in der Nähe des Kernes herrscht, im Sinne der Gleichung:

$$SiC = Si + C.$$

Si entweicht als Gas, während ein Kohlenstoffskelett in hexagonaler Blättchenform zurückbleibt.

Die vom Kerne mehr entfernt liegenden Anteile der Zone *B* hinterlassen beim Veraschen einen aus schillernden Krystallen bestehenden Rückstand:

0.294 g Substanz gaben nach $1^1/_4$ Stunden langem Glühen im Platintiegel einen Verlust von 0.1949 g = 66.29 % C; jenes Muster enthielt demnach:

Graphit	66.29 %
Mineralstoffe	33.71 %.

Behufs Untersuchung des Rückstandes wurde eine gröfsere Menge desselben dargestellt und, wie folgt, behandelt: Die erst im Stahlmörser, später in der Achatschale zu feinem Mehl zerriebene Asche wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und im Verbrennungsrohre im Sauerstoffstrome nochmals ausgeglüht. Man erhielt ein grauweifses Pulver mit rötlichem Stich. Dasselbe wurde im Platingefäfs mit Flufssäure übergossen. Nach Hinzufügen einiger Tropfen Schwefelsäure dampfte man erst auf dem Wasserbade, später über der freien Flamme nahezu zur Trockene ab, wusch mit Wasser vollständig aus und trocknete. Das Pulver wurde in der Achatschale noch feiner zerrieben, geschlämmt und analysiert.

1. Bestimmung des **Si**: 0.3097 g Mehl gaben nach dem Aufschliefsen mit 1.2235 g $KNaCO_3$ u. s. w. 0.4505 g SiO_2 = 68.26 % Si.

2. Bestimmung von $Al_2O_3 + Fe_2O_3$: Filtrat von 1, mit Br behandelt und mit Ammoniak gefällt, gab 0.0024 g = 0.77 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

3. Bestimmung von **CaO**: Filtrat von 2, mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab 0.0015 g = 0.48 % CaO.

4. Bestimmung des **C**:

a) indirekt: 100—(68.26 + 0.77 + 0.48) = 30.49 % C.

b) direkt: 0.2899 g Substanz gaben, mit Bleichromat gemischt und verbrannt, 0.2709 g CO_2 = 25.49 % C.

Das Pulver bestand aus:

Si	30.49%
C	68.26%
Al_2O_3 } Fe_2O_3 }	0.77%
CaO	0.48%

also im wesentlichen aus Siliciumkohlenstoff.

Die beim Veraschen jener oberen Theile der Graphitzone erhaltenen Karborundumkrystalle sind in den optischen Eigenschaften etwas verschieden von denjenigen, welche sich in der Zone *C* vorfinden; ihre Farbe erinnert an diejenige mancher Algen und Lebermoose; die Krystalle besitzen weniger Glanz, sind mehr mattgrün. Dazwischen sieht man saphirblaue und rötliche Individuen. Der einzelne Krystall ist aber nicht immer gleichmäſsig gefärbt, oft schillert er in fast allen Farben des Regenbogens, besitzt an einer Stelle eine grüne, an anderen eine rote, rotviolette, violette Färbung; manche Krystalle zeigen die glanzreiche Farbe des Triamido-Triphenylkarbinol-Chlorhydrats[1] auf Seide, andere die des Penta-Methyl-Para-Rosanilins.

Die Zone *C*.

Der krystallisierte Siliciumkohlenstoff ist das Hauptprodukt der Reaktion. Er liegt zwischen der Graphitzone *B* und der Zone des amorphen Siliciumkarbids *D* und bildet die Hauptmasse des den Kern umgebenden, an beiden Enden von den Elektroden begrenzten Krystallpanzers, dessen innerer Theil — infolge der Bildung von Graphit aus SiC — aus einer schwarzen Graphitschale, der äuſsere grüne Teil aus fast reinem Siliciumkarbid besteht. Die grüne Schale ist ringsum von einer Schichte des graugrünen, amorphen Siliciumkarbids umschlossen, stellt ein Elipsoid dar und besteht aus einem strahligen Krystallgefüge, dessen Strahlen radial zur Achse des Elipsoids stehen. Die Krystallbrocken lassen sich leicht im Mörser zerbrechen. Die Farbe der einzelnen Krystalle ist bläulich- oder gelbgrün. Ihre Gröſse ist sehr verschieden und hängt ab von der Quantität der in Reaktion gebrachten Massen, von der Zeit der Einwirkung, von der Lage u. s. w. Die Krystalle sind oft so klein, daſs ihre Form nur unter dem Mikroskope entdeckt werden kann, oft so groſs, daſs sie mehrere Millimeter groſs sind. Während die die Schale bildenden, strahlig angeordneten Krystalle eine bestimmte Form nur schwer erraten lassen, findet man oft Krystalle von sehr schön

[1] Vergl. O. Mühlhäuser, *Die Technik der Rosanilin-Farbstoffe*, S. 183.

ausgeprägter Form und bedeutender Gröfse da, wo der Krystall sich frei entwickeln konnte. So in den durch Versenkungen entstandenen Spalten, oder in Höhlungen in der Mähe der Elektroden. In solchen Fällen findet man auch Zwillinge, Krystallschnüre u. s. w. Über die Bildung der Krystalle kann man sich nur schwer ein Bild machen. Ist das Siliciumkarbid vor dem Krystallisieren flüssig und erstarrt es dann erst zum Krystall, bezw. sind die Krystalle das Sublimationsprodukt von Siliciumkarbid-Dämpfen? Das bleiben offene Fragen.

Die Feststellung der Zusammensetzung des Karborundum gehört mit zu den schwierigeren Aufgaben, die an den Analytiker herantreten können. Die Schwierigkeit liegt weniger in der schliefslichen Ermittelung der Bestandteile, als vielmehr in der Art und Weise, wie das zu analysierende Muster analysenfähig gemacht wird. Die aufserordentliche Härte des Materials erschwert naturgemäfs die Darstellung eines Pulvers von solcher Feinheit, dafs es einerseits von schmelzenden Alkalien aufgeschlossen, andererseits von passenden Oxydationsmitteln vollkommen verbrannt wird. Die Erreichung dieses Grades von Feinheit ist mit alleiniger Anwendung von Stahlmörser und Achatschale nicht möglich. Man mufs vielmehr das durch Reiben erhaltbare Mehl durch Schlämmen mit Wasser von gröberen Anteilen trennen und den kombinierten Mahl-Schlämmprozess so lange fortsetzen, bis das ganze Muster aufgearbeitet ist. Das dauert selbst bei Verarbeitung kleiner Mengen Tage. Das Zerstofsen der Krystalle nimmt man zweckmäfsig im Stahlmörser vor, das Feinmahlen in der Achatschale. Das Schlämmen führt man am besten in der Weise aus, dafs man das Mehl in einer $2^1/_2$ l-Stöpselflasche mit ca. 2 l Wasser mehrere Minuten lang heftig durchschüttelt, dann eine ganz bestimmte Zeit absitzen läfst und schliefslich das, was in Suspension bleibt, durch Dekantieren in ein Becherglas vom Bodensatze trennt. Letzteren, den in der Stöpselflasche verbleibenden gröberen Rest trocknet, pulvert und schlämmt man in der beschriebenen Weise nochmals und wiederholt diese Operationen so lange, bis das ganze Muster aufgearbeitet ist.[1]

Betreffs der Zeit des Absitzenlassens in der Stöpselflasche ist zu bemerken, dafs, wenn man nur Siliciumbestimmungen ausführen will, ein einminutenlanges Absitzenlassen genügt. Man bereitet in diesem Falle ein Einminutenpulver, d. h. ein Pulver, das 1 Minute lang in Wasser sich suspendiert erhält.

---

[1] Diese Erfahrungen wurden erst inmitten der Arbeit gemacht; Verbrennungen, welche vordem ausgeführt wurden, ergaben gewöhnlich zu wenig C.

Für Kohlenstoffbestimmungen mufs man Fünfminutenpulver darstellen, ein Pulver, das 5 Minuten lang sich in Wasser schwimmend erhält. Die Darstellung desselben ist äufserst mühsam und zeitraubend.

Um den zur C-Bestimmung nöthigen Feinheitsgrad auszufinden, habe ich Einminuten-, Zweiminuten-, Dreiminuten-, Vierminuten- und Fünfminuten-Pulver von ein und demselben Präparate bereitet und, mit Bleichromat gemischt, verbrannt und dabei folgende Resultate erhalten:

Einminutenpulver: 0.2752 g Substanz gaben 0.2505 g CO_2 = 24.82% C.
Zweiminutenpulver: 0.2519 g Substanz gaben 0.2390 g CO_2 = 25.88% C.
Dreiminutenpulver: 0.2652 g Substanz gaben 0.2688 g CO_2 = 27.64% C.
Vierminutenpulver: 0.2553 g Substanz gaben 0.2657 g CO_2 = 28.39% C.
Fünfminutenpulver: 0.2494 g Substanz gaben 0.2717 g CO_2 = 29.72% C.
Die Theorie verlangt 30% C.

Resultate:

	Gefunden:	Berechnet:
Einminuten Pulver	24.82%	30%
Zwei „ „	25.88%	—
Drei „ „	27.64%	—
Vier „ „	28 39%	—
Fünf „ „	29.72%	—

In Sauerstoff kann das Karbid nicht verbrannt werden. Mit einer Mischung von Bleichromat und Kaliumbichromat verbrennt es momentan, explosionsartig; wird dagegen das Siliciumkarbid vom erwähnten Feinheitsgrade mit Bleichromat allein gemischt und erhitzt, so verbrennt es in einer zur Analyse geeigneten Art, glatt und verhältnismäfsig schnell zu CO_2:

$$SiC + O_4 = SiO_2 + CO_2.$$

Die Verbrennungen wurden, wie folgt, ausgeführt:

Man wog 0.250 — 0.350 g der Substanz ab, brachte dieselbe in einen Porzellanmörser, mischte mit der 20fachen Menge feinem Bleichromatpulver und brachte die Mischung in die vorbereitete Verbrennungsröhre.

Vor dem Einfüllen der Mischung hat man die Verbrennungsröhre unter einem Winkel von ca. 45° in die Klammer eines Bunsenstativs gespannt und mittelst eines Glasstabes einen wohl ausgeglühten Asbestpfropfen nicht allzufest nach dem unteren, zur Spitze ausgezogenen Ende der Röhre geschoben und letztere zu etwa $^1/_4$ mit grob gestofsenem Bleichromat aufgefüllt. Darauf giefst man mittelst eines abgeschnittenen Trichters eine etwa 1 Zoll hohe Schicht feines Bleichromatpulver und auf dieses die oben erwähnte Mischung. Dann

ült man den Mörser mehrere Male mit Bleichromatpulver aus und llt die ca. 70 cm lange Röhre zu zwei Drittel bis drei Viertel voll. ach der Bildung einer Gasse durch Aufklopfen verbrennt man wie geöhnlich, anfangs unter mäfsigen, gegen das Ende unter voller Flammenntfaltung.

Das Aufschliefsen der Substanz geschieht am besten mit einer da-Pottaschemischung, welche der Formel $NaKCO_3$ entspricht. an mischt ca. 0.4 g Substanz mit der vierfachen Menge Alkalikarbonat n Platintiegel durch vorsichtiges Drehen des Tiegels in schiefer age und erhitzt die Mischung allmählich zum vollen Schmelzen. rhitzt man zu rasch, so steigt die Masse über u. s. w. Es ist am esten, nicht auf die Zeit zu achten und, wie folgt, zu arbeiten: Man rhitzt erst mit sehr schwacher, ca. $^3/_4$ cm hoher Flamme, welche twa 8 cm vom Tiegelboden entfernt ist etwa 1 Stunde lang, dann, enn die Masse trocken ist, erhöht man die Flamme etwas und bringt ie Masse zum Backen; nach weiteren 2 Stunden macht man die lamme noch gröfser, so dafs im unteren Teile der Mischung ein äfsiges Schmelzen, im oberen nur Sintern statthat. Schliefslich ringt man die ganze Masse zum schwachen, dann zum starken chmelzen. Die ganze Operation dauert ca. 6 Stunden. Das iliciumkarbid geht dabei in Silikat über. Aus letzterem scheidet an die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise ab.

Behufs Feststellung der Zusammensetzung der sich in Zone C orfindenden Krystalle wurden die Muster dreier verschiedener Operationen analysiert, und erhielt man dabei folgende Zahlen:

Muster I.

1. Bestimmung des **Si**: 0.3241 g Substanz gaben nach dem Schmelzen it 0.9755 g $NaKCO_3$ u. s. w. 0.4355 g $SiO_2 = 62.70\%$ Si.

2. Bestimmung von $Al_2O_3 + Fe_2O_3$: Mutterlauge von 1. mit Br behandelt nd mit Ammoniak gefällt, gab 0.003 g $Fe_2O_3 + Al_2O_3 = 0.93\%$.

3. Bestimmung des **CaO**: Spuren.

4. Bestimmung des **MgO**: Filtrat von 3 gab, mit Natriumphosphat gefällt 0010 g $Mg_2P_2O_7 = 0.11\%$ MgO.

Muster II.

1. Bestimmung von **Si**: 0.300 g Substanz gaben nach dem Schmelzen t 1.255 g $NaKCO_3$ u. s. w. 0.400 g $SiO_2 = 62.20\%$ Si.

2. Bestimmung von $Al_2O_3 + Fe_2O_3$: Filtrat von 1 gab 0.0040 g $_2O_3 + Al_2O_3 = 1.33\%$.

3. Bestimmung von **CaO**: Gab Spuren von CaO.

4. Filtrat von 3, mit Natriumphosphat gefällt u. s. w., gab 0.0010 g $_7Mg_2 = 0.12\%$ MgO.

5. Bestimmung des **C**: Die Verbrennung ergab zu geringe Werte für weil das in Anwendung gebrachte Pulver nicht fein genug war. Man erhielt

folgende Zahlen: 0.3015 g Substanz, mit 20 g Bleichromat gemischt und verbrannt, gaben 0.358 g CO_2 = 32.37% C.

Muster III.

1. Bestimmung des **Si**: 0.285 g Substanz gaben nach dem Schmelzen mit 1.2 g $NaKCO_3$ u. s. w. 0.3945 g SiO_2 = 64.59% Si.

2. Bestimmung von **$Al_2O_3 + Fe_2O_3$**: Filtrat von 1, mit Br behandelt und mit Ammoniak gefällt, gab 0.0015 g = 0.53% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.

3. Bestimmung des **CaO**: Filtrat von 2, mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab 0.001 = 0.35% CaO.

4. Bestimmung des **MgO**: Filtrat von 3, mit Natriumphosphat gefällt, gab 0.0005 g = 0.06% MgO.

Resultate:

	I.	II.	III.
Si	62.70%	62.20%	64.59%
C	—	32.37%	—
Al_2O_3 Fe_2O_3	0.93%	1.33%	0.53%
CaO	0.00%	0.00%	0.35%
MgO	0.11%	0.12%	0.06%.

Um das Siliciumkarbid rein darzustellen, um es von beigemengtem Kohlenstoff, Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesium-Verbindungen zu trennen, wurde ein Muster durch successives Mahlen und Schlämmen in Fünfminutenpulver übergeführt und, wie folgt, gereinigt:

Man brachte das Pulver in eine schwer schmelzbare böhmische Glasröhre und leitete über die auf schwache Rotglut erhitzte Masse während einer Stunde einen Strom von reinem Sauerstoff. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Kalilauge längere Zeit ausgekocht, dann gewaschen und mit viel Salzsäure digeriert. Den vollständig ausgewaschenen Niederschlag behandelte man dann mit Flufssäure und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale. Nach längerer Einwirkung bei mäfsiger Wärme wurde auf dem Wasserbade, später über der Bunsenflamme fast zur Trockene gedampft. Dann wurde mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt so das Siliciumkarbid in reinem Zustande. Das Pulver wurde analysiert und gab die nachstehenden Resultate:

Analyse I.

1. Bestimmung des **Si**: Wird reines Siliciumkarbid mit Kalium-Natriumkarbonat gemischt und im Platintiegel geschmolzen, so färbt sich die Schmelze tiefschwarz infolge Abspaltung vom Kohlenstoff. Erlaubt man dem Sauerstoffe während der Reaktion den Zutritt, so verbindet sich der offenbar in stat. nasc. befindliche C mit O explosionsartig und unter Feuererscheinung. Die Schmelze wird selbst im bedeckten Tiegel nach einiger Zeit rein weifs.

0.261 g Pulver, mit 0.7925 g $NaKCO_3$ geschmolzen u. s. w., gaben 0.3872 g SiO_2 = 69.19% Si.

2. **Bestimmung von $Al_2O_3 + Fe_2O_3$:** Das Filtrat von 1 wurde mit Br behandelt, mit Ammoniak gefällt und gab 0.0010 = 0.38% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

3. **Bestimmung des CaO:** Filtrat von 2, mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab 0.0005 g = 0.19% CaO.

4. **Bestimmung von MgO:** Filtrat von 3, mit Natriumphosphat gefällt gab 0.0005 g $P_2O_7Mg_2$ = 0.06% MgO.

5. **Bestimmung des C:** 0.2494 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.2717 g CO_2 = 29.72% C.

Analyse II.

1. **Bestimmung des Si:** 0.3195 g Substanz, mit 1.0305 g $KNaCO_3$ geschmolzen u. s. w., gaben 0.4732 g SiO_2 = 69.10% Si.

2. **Bestimmung von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$:** Filtrat von 1 gab 0.0015 g = 0.46% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.

3. **Bestimmung von CaO:** Filtrat von 2 gab 0.0005 g = 0.15% CaO.

4. **Bestimmung des MgO:** Filtrat von 4 gab 0.0008 g $P_2O_7Mg_2$ = 0.09% MgO.

5. **Bestimmung des C:** 0.241 g Substanz gaben 0.267 g CO_2 = 30.24% C.

Resultate:

	I	II
Si	69.19%	69.10%
C	29.72%	30.24%
Al_2O_3, Fe_2O_3	0.38%	0.46%
CaO	0.19%	0.15%
MgO	0.06%	0.09%

Die Theorie verlangt 70% Si und 30% C, es liegt demnach ein sehr reines Präparat vor.

Der reine SiC ist unlöslich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, so in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Flufssäure, dagegen wird er beim Schmelzen mit kaustischen, oder kohlensauren Alkalien zersetzt.

In Sauerstoff und in Luft ist selbst sehr feines Pulver nur schwer verbrennbar. Erhitzt man Siliciumkohlenstoff im Platintiegel zur vollen Glut, so erscheint das Pulver als hellleuchtende, goldgrüngelbe Masse von intensiver Schönheit. Dabei verbrennt ein Teil des Pulvers, wie folgender Versuch zeigt:

0.5047 g Substanz wurden 10 Stunden lang im Platintiegel geglüht. Dann wurde der Tiegelinhalt behufs Verflüchtigung der entstandenen SiO_2 mit HF und SO_4H_2 behandelt, getrocknet und geglüht. Der Gewichtsverlust betrug 0.0276 g = 5.46% CSi. Es verbrannten also per Stunde 0.546% Substanz.

Leicht verbrennt die Substanz, mit Bleichromat gemischt. Auch von Fe_2O_3 wird dieselbe zersetzt.

Als feines Pulver, in Wasser aufgeschlämmt, setzt sich ein Teil desselben selbst in Monaten nicht zu Boden, es verhält sich in dieser Beziehung wie metallisches Silber in kolloidaler Form.

Das spezifische Gewicht des reinen CSi ist 3.22 bei 15° C.

Die Zone D.

Diese Zone enthält den amorphen Siliciumkohlenstoff. Sie besteht aus graugrünen, bläulich graugrünen, öfters auch rein weifsen Stückchen von der Gröfse der ursprünglichen Sandkörner. Manche dieser Stückchen zeigen zuweilen auf einer Seite Ansätze von CSi-Krystallen, die Körner besitzen jedoch keine bestimmte Form und zerfallen beim Zerdrücken sehr leicht zu einem feinen Mehle. Die Masse bestand augenscheinlich aus den veränderten Sandkörnern. Die Vermutung, dafs man es mit einer anderen Form von Siliciumkarbid zu thun hätte, wurde durch die Analyse bestätigt. Auf Grund der letzteren wurde ein der Schichte entnommenes Muster, wie nachsteht, verarbeitet:

Die graugrüne Masse wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Muffelofen unter Luftzutritt ausgeglüht. Dann wurde gepulvert und durch Schlämmen ein Einminutenpulver bereitet. Letzteres wurde in einer Platinschale nochmals ausgeglüht. Dann extrahierte man erst mit konzentrierter Salzsäure, später mit Wasser, trocknete und behandelte mit Flufssäure und Schwefelsäure. Nach längerer Einwirkung wurde eingedampft und die Schwefelsäure zum gröfsten Teile verraucht. Dann extrahierte man mit Wasser und trocknete. Man erhielt ein grünlichweifses Präparat. Dasselbe wurde analysiert:

1. Bestimmung des **C**: 0.2600 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.2660 g $CO_2 = 27.93\%$ C.

2. Bestimmung des **Si**: 0.2652 g Substanz, mit 0.9593 g $KNaCO_3$ geschmolzen, gaben 0.3719 g $SiO_2 = 65.42\%$ Si.

3. Bestimmung von $\mathbf{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$: Filtrat von 2, mit Bromwasser oxydiert und mit Ammoniak gefällt u. s. w., gab 0.135 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 5.09\%$.

4. Bestimmung des **CaO**: Filtrat von 3, mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab 0.0010 g = 0.38% CaO.

5. Bestimmung des **MgO**: Filtrat von 4, mit Natriumphosphat gefällt, gab 0.0006 g $P_2O_7Mg_2 = 0.21\%$ MgO.

Resultat:

C	27.93%
Si	65.42%
Fe_2O_3 Al_2O_3	5.09%
CaO	0.38%
MgO	0.21%.

Die Substanz besteht also wesentlich aus CSi; sie ist amorph und hat bei 15° ein spezifisches Gewicht von 3.22.

Der amorphe Siliciumkohlenstoff besitzt im wesentlichen die Eigenschaften des krystallisierten, ist unlöslich in Säuren, wird durch

Alkalien zersetzt, scheint aber leichter verbrennlich zu sein, als ersterer. Im Wasser bleibt der sehr fein pulverisierte Stoff ebenfalls monatelang in Suspension.

Die Zone E.

Zwischen dem amorphen Siliciumkohlenstoffe und dem Gemische der unangegriffenen Materialien findet sich ein Faserstoff. Derselbe bildet jedoch keine zusammenhängende Schichte, er findet sich vielmehr in jener Zone in Nestern, in Spalten, Rissen und Höhlen, welche sich infolge der Gasausbrüche u. s. w. gebildet haben. Diese Räume sind manchmal vollkommen dicht ausgefüllt, und dann erscheint das darin abgelagerte Material als zusammenhängender, zunderartig sich anfühlender Filz von weifsem, grauweifsem, graugrünem Äufseren. Je nachdem die Fasern die Spalte der Länge oder der Breite nach durchziehen, also lang oder kurz sind, bekommt die Masse das äufsere Ansehen von Asbest oder von Schimmelpilz. Oft ist nur ein Teil, z. B. der Boden der Höhlung, überzogen und, indem der Überzug den Erhöhungen und Vertiefungen des Bodens folgt, bekommt die zusammenhängende, graugrüne Masse das Aussehen eines mit Höckern versehenen Lebermooses. Die Fasern sind bis zu 2 cm lang, in anderen Fällen so kurz, dafs der Überzug nur als leichter Anflug erscheint. Oft erscheint das Gebilde spinnengewebeartig, dann flaumig, wollig u. s. w. Einzelnstehende Fasern sind oft von beträchtlicher Dicke. Partien von Fasern sind manchmal an gewissen Stellen knopfartig verdickt, andere zeigen thränenformartigen Verlauf und erwecken den Eindruck, als ob Bündel von Fasern unter dem Einflufs der Hitze zusammengesintert seien. Das Vorkommen der Faser in den Spalten und Rissen und ihre Form weisen auf ein Sublimationsprodukt hin. Unter dem Mikroskope zeigen die Fasern im diffusen Lichte nur matten Glanz; wird der Objektträger dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so leuchten die Faden auf, sind durchsichtig und seideglänzend.

Zur Analyse sammelte man die Ausbeute von mehreren Partien, reinigte die Fasern mechanisch von anhängenden Beimengungen, pulverte in der Achatschale, extrahierte mit Wasser und trocknete. Leider reichte die Menge nicht einmal zu einer C-Bestimmung aus, viel weniger zu einem erschöpfenden Studium des eigentümlichen Minerals.

1. **Bestimmung des Si:** 0.4251 g Substanz gaben nach dem Aufschliefsen mit $NaKCO_3$ 0.3393 g SiO_2 = 37.17% Si.

2. Bestimmung des **Al**: Filtrat von 1, mit Ammoniak gefällt, ga 0.117 g Al_2O_3 = 14.56% Al.

3. Bestimmung von **CaO**: Filtrat von 2, mit oxalsaurem Ammonia gefällt, gab 0.0052 g CaO = 1.22%.

4. Bestimmung des **MgO**: Filtrat von 3, mit Natriumphosphat gefäll gab 0.0108 g $P_2O_7Mg_2$ = 0.91% MgO.

Resultat:

Si	37.17%
Al	14.56%
CaO	1.22%
MgO	0.91%.

Man kann geneigt werden. auf Grund dieser Zahlen auf das V(liegen eines Aluminium-Silicium-Polykarbids zu schliefsen ($AlSi_2C_7$ die Frage bleibt aber, nach wie vor, offen.

Die Zone F.

In dieser Zone finden sich die nicht, oder nur unwesentlich : gegriffenen Bestandteile der Ausgangsmaterialien. Zur Ermittelı der Zusammensetzung wurde ein Durchschnittsmuster, erst im Sta mörser, dann in der Achatschale zu einem äufserst feinen Pul zerrieben. Man ermittelte zunächst den in Wasser löslichen Ant dann im Rückstande den Gehalt an C und Asche.

1. Bestimmung des in Wasser löslichen Anteils:

2.8946 g Mehl wurden vollständig mit Wasser extrahiert und das Fil nebst Waschwassern in einer Schale zur Trockene verdampft und der Rückst bei 115° getrocknet. Man erhielt 0.3238 g = 11.19% Salze.

2. Bestimmung des **C**:

Der bei der Behandlung von 1 als unlöslich zurückbleibende Rückst wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 115° getrocknet und gewog Er wog 2.5703 g. Nach dem vollständigen Waschen im Platintiegel hinterbliel 1.6166 g. Der Gehalt an C beträgt demnach 0.9542 g = 32.96% C.

3. Bestimmung der Asche:

Der im Tiegel verbleibende Rückstand wog 1.6166 g = 55.85%.

Resultat:

I.	Wasserlöslicher Anteil	11.19%
II.	Kohlenstoff	32.96%
III.	Asche	55.85%

Analyse von I:

1. Bestimmung des **$Fe_2O_3 + Al_2O_3$, P_2O_5**: Man löste 2.5316 g Subst in Wasser unter Zusatz von etwas HCl auf, versetzte mit Br-Wasser u. s. fällte mit Ammoniak. Man erhielt 0.0195 g Al_2O_3, Fe_2O_3, P_2O_5 = 0.77%.

a) Bestimmung des **Fe_2O_3**: Der Tiegelrückstand von 1 wurde mit S geschmolzen, in HCl gelöst, mit Zitronensäure versetzt, mit Ammoniak, dann Schwefelammonium versetzt. Das FeS wurde in HCl gelöst, mit Br-Wa: behandelt, mit Ammoniak gefällt. Man erhielt 0.0180 g Fe_2O_3 = 0.71%.

b) Bestimmung der Phosphorsäure: · 2.0323 g Salz wurden in Wasser :löst. Daraus das Eisen, Aluminium und P_2O_5 gefällt unter Zusatz von etwas :$_2Cl_6$. Dann löste man in HCl, behandelte mit Zitronensäure und fällte mit agnesiamixtur. Man erhielt 0.0007 g $P_2O_7Mg_2 = 0.02\%$ P_2O_5.

c) Bestimmung des Al_2O_3: $0.77 - (0.71 + 0.02) = 0.04\%$ Al_2O_3.

2. Bestimmung von CaO: Filtrat von 1, mit oxalsaurem Ammon gefällt, ab 0.005 g CaO = 0.19% CaO.

3. Bestimmung von MgO: Filtrat von 2, mit Natriumphosphat gefällt, ab 0.0036 g $P_2O_7Mg_2 = 0.04\%$ MgO.

4. Bestimmung der SO_3: 1.5652 g Salz wurden in Wasser gelöst und it $BaCl_2$ gefällt. Man erhielt 0.1112 g $BaSO_4 = 2.43\%$ SO_3.

Resultat:

Fe_2O_3	0.71%
Al_2O_3	0.04%
CaO	0.19%
MgO	0.04%
P_2O_5	0.02%
SO_3	2.43%
NaCl	96.57%

I besteht also im wesentlichen aus stark verunreinigtem Kochsalz.

Analyse von II:

Die Asche hat ein ziegelrotes Äußeres.

1. Bestimmung der SiO_2: 0.7945 g Asche wurden mit 8.0 g Soda im 'latintiegel aufgeschlossen u. s. w. Man erhielt 0.749 g $SiO_2 = 94.28\%$.

2. Bestimmung von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$: Filtrat von 1, mit Bromwasser ersetzt und mit Ammoniak gefällt, gab 0.0476 g = 5.99% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

a) Bestimmung des Eisens: Nach dem Schmelzen des Tiegelinhalts it Soda und Trennen von Al_2O_3 und Fe_2O_3 mit Zitronensäure u. s. w. erhielt ıan 0.0139 g $Fe_2O_3 = 1.73\%$.

b) Bestimmung der Thonerde: 5.99—1.75 = 4.24% Al_2O_3.

Resultat:

SiO_2	94.28%
Al_2O_3	1.75%
Fe_2O_3	4.24%

Die Asche besteht aus Sandmehl und etwas kieselsaurem Eisenoxyd und 'honerdesilikat.

Unter Zugrundelegung obiger Resultate berechnet sich die Zuammensetzung des der Zone F entnommenen Musters, wie nachsteht:

Fe_2O_3	2.43%
Al_2O_3	0.97%
CaO	0.02%
SO_3	0.28%
NaCl	11.38%
C	32.85%
SiO_2	52.20%.

Eine allzustarke Entmischung der Ausgangsmaterialien hat also jener Zone nicht stattgefunden.

Die Zone G.

G stellt die Rinde des Reaktionsballes dar. Dieselbe ist nur wenige Millimeter dick, im Innern grauschwarz, an der der Luft zugekehrten Seite rostbraun gefärbt. Pulvert man die Kruste, so erhält man ein röthlichgraues Pulver.

1. Bestimmung des in Wasser löslichen Teiles: 2.4379 g Pulver wurden mit Wasser extrahiert. Das Filtrat und die Waschwasser enthielten 0.9152 g = 37.54 % Salze.

2. Bestimmung der unlöslichen Teile: Beim Veraschen des Filterrückstandes verblieben 1.003 g = 41.14 %.

3. Bestimmung des Kohlenstoffes: 100 — (41.14 + 37.54) = 21.32 % C

Die Kruste besteht also im wesentlichen aus Kochsalz und Sand.

Zusammensetzung:

Wasserlöslicher Teil	37.54 %
Kohlenstoff	21.32 %
Wasserunlöslicher Teil	41.14 %.

Der braune Ausflufs.

Der Ausflufs, welcher während der Reaktion stattfindet, erstarrt zumeist nach sehr kurzer Zeit und findet sich in Form brauner Zapfen, nieren- oder traubenförmiger Gebilde an den Enden der Elektroden an den Wänden des Ofens und anderen Orten. Im Innern sind diese Gebilde grünlichgelb gefärbt, aufserhalb glänzend kastanienbraun.

Um die Zapfen von anhängenden Koksteilen u. s. w. zu befreien, löste man in Wasser, filtrierte und dampfte zur Trocken ein. Man erhielt ein zitronengelbgefärbtes Salz. Dasselbe wurde analysiert.

1. Bestimmung von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$: 1.4927 g Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Br behandelt und mit Ammoniak gefällt. Man erhielt 0.0164 g = 0.11 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

a) Bestimmung des Fe_2O_3: Der Tiegelinhalt wurde mit Soda aufgeschlossen, dann löste man in HCl, versetzte mit Zitronensäure, übersättigte mit Ammoniak, fällte mit Schwefelammonium, löste das FeS in HCl u. s. w. Man erhielt 0.0149 g = 0.09 % Fe_2O_3.

b) Bestimmung des Al_2O_3: 0.11 — 0.09 = 0.02 % Al_2O_3.

2. Bestimmung des CaO: Filtrat von 1, mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab 0.0047 g = 0.31 % CaO.

3. Bestimmung des MgO: Filtrat von 2, mit Natriumphosphat gefällt u. s. w., gab 0.0051 g $P_2O_7Mg_2$ = 0.12 % MgO.

4. Bestimmung der SO_3: 2.174 g Salz gaben, mit $BaCl_2$ gefällt, 0.000 $BaSO_4$ = 0.01 % SO_3.

Resultat:

Fe_2O_3	0.09 %
Al_2O_3	0.02 %
CaO	0.31 %
MgO	0.12 %
SO_3	0.01 %
NaCl	99.45 %

Der braune Ausflufs besteht also aus Kochsalz. Merkwürdig ist, dafs so wenig Eisen (wahrscheinlich in Form von Fe_2Cl_6) das Salz so intensiv gelb, bezw. an der Oberfläche so intensiv braun zu färben im stande ist.

Die weifsen Dämpfe.

Die weifsen Dämpfe, welche im Stadium der heftigsten Reaktion entstehen und mit anderen Gasen entweichen, setzen sich an den kälteren Teilen des Ofens, an den aus dem Ofen hervorragenden Elektroden und anderen Orten in Form eines blendend weifsen Mehles, das an manchen Stellen infolge grofser Hitze zu pilzförmigen oder blumenkohlartigen Gebilden zusammensintert, ab. Sammelt man diese Absätze und Blüten und reinigt man dieselben durch Auflösen in Wasser, Filtrieren und Abdampfen, so erhält man ein blendend weifses Salz, das sich als Kochsalz entpuppte.

1. Bestimmung des Cl: 0.3649 g Substanz gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0.8801 g AgCl = 59.66 % Cl.

2. Bestimmung des Na: 0.8307 g Substanz gaben, mit SO_4H_2 behandelt, 1.0009 g SO_4Na_2 = 39.03 % Na.

Resultate:

	Gefunden:	Berechnet:
Na	39.03 %	39.66 %
Cl	59.66 %	60.34 %.

Die Gase.

Die bei der Reaktion entweichenden Gase bestehen aus Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen. Die Analyse wurde mit dem ORSAT-FISCHERschen Apparate ausgeführt. Das Auffangen der Gase geschah, wie folgt:

Man setzte einen 10 l haltenden Thoncylinder, der in der Nähe des Bodens angebohrt und mit einer Gasentbindungsröhre versehen war, auf den oberen Teil des Ofens, dicht und unter Abschlufs der Luft, auf. Nachdem man annehmen konnte, dafs alle Luft durch die Reaktionsgase ausgetrieben war, wurde die Gasentbindungsröhre mit dem Apparate verbunden und letzterer mit Gas gefüllt.

Bestimmungen, zu Beginn, während und am Ende der Reaktion ausgeführt, ergaben folgende Werte:

I. Analyse (Gas, gesammelt eine Stunde nach Beginn der Reaktion):

CO_2	2.00%
O	0.6 %
CO	81.4 %
Kohlenwasserstoffe, Stickstoff	16.0 %.

II. Analyse (Gas, gesammelt nach weiteren 2 Stunden):

CO_2	0.6%
O	0.2%
CO	74.2%
Kohlenwasserstoffe, Stickstoff	25.0 %.

III. Analyse (Gas, gesammelt nach weiteren 2 Stunden):

CO_2	0.6%
O	0.0%
CO	84.4%
Kohlenwasserstoffe, Stickstoff	15.0%.

IV. Analyse (Gas, gesammelt nach einer weiteren Stunde — am Ende der Reaktion):

CO_2	0.4%
O	0.0%
CO	94.6%
Kohlenwasserstoffe, Stickstoff	5.0%.

Die Reduktion der Kieselsäure durch Kohlenstoff geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO.$$

Auch durch Erhitzen einer Mischung von kieselsaurer Thonerde, Kohle und Sand ist das krystallisierte Siliciumkarbid dargestellt worden. Die Thonerde beeinflufst dabei den Verlauf des Prozesses im allgemeinen nicht. Die aus Thonerde-Silikat erhaltbaren Siliciumkohlenstoffkrystalle sind farblos bis bläulichweifs und ist an ihnen eine bestimmte Form nicht erkennbar. Nikola Tesla[1] hat diese Krystalle zur Transmutation elektrischer Wellen in Lichtwellen benutzt und seiner neuen Lampe zu Grunde gelegt.

Der durch Erhitzen einer Thon- Salz- Kohlemischung im elektrischen Ofen bereitete Karborundum wurde in derselben Weise gewonnen, gereinigt und analysiert, wie früher ausführlich beschrieben wurde.

---

[1] *Journ. of the Proceedings of the Institution of electrical Engeneers* **21**, 97, 3. Febr. 1892.

Analysenbefund.

1. **Bestimmung des C**: 0.3190 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0.3520 g Kohlensäure = 30.09% C.[1]

2. **Bestimmung des Si**: 0.293 g Substanz gaben 0.3805 g SiO_2 = 60.51% Si.

3. **Bestimmung der Al_2O_3**: Filtrat von 2 gab 0.0140 g Al_2O_3 = 4.78% Al_2O_3.

4. **Bestimmung des CaO**: Mutterlauge von 3 gab 0.0005 g = 0.17% CaO.

5. **Bestimmung des MgO**: Filtrat von 4 gab, mit Natriumphosphat gefällt u. s. w., 0.015 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.18% MgO.

Resultat:

C	30.09%, bezw. 34.36%
Si	60.51%
Al_2O_3	4.78%
CaO	0.17%
MgO	0.18%.

Die Krystalle bestanden also wesentlich aus SiC.

Chicago (Ill.) im Juni 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1893.

---

[1] Wahrscheinlich enthält die Substanz mehr C und war das zur Analyse verwendete Pulver nicht fein genug, kein Fünfminutenpulver.

Über die Verarbeitung von Osmiumrückständen.

Von

Dr. Wl. Gulewitsch.

Med.-chemisches Laboratorium zu Moskau.

Bekanntlich hat die Überosmiumsäure eine sehr ausgebreitete Anwendung in der histologischen Technik, und in histologischen Laboratorien bleiben grofse Vorräte von Osmiumresten zurück, welche wieder zu verarbeiten wegen des hohen Preises der Osmiumpräparate sehr wünschenswert ist. Da über die Verarbeitung dieser Rückstände meines Wissens weder in der histologischen noch chemischen Litteratur eingehende Angaben vorliegen, und histologische Anstalten sich gerade an chemische Laboratorien mit der Bitte um Verarbeitung solcher Osmiumreste voraussichtlich mehr und mehr wenden, so möchte ich das Verfahren, welches ich bei der Verarbeitung derartiger Rückstände benutzte, mitteilen. Auch ist den hierbei gemachten Beobachtungen, zumal in Bezug auf die Gewinnung der Überosmiumsäure aus Rückständen, im allgemeinen vielleicht einiges Interesse abzugewinnen.

Die Osmiumreste, welche bei den histologischen Arbeiten angesammelt werden, können in zwei Gruppen geteilt werden: die mehr und die minder reinen. Jene werden durch Reduktion der Lösungen der Überosmiumsäure, welche von den behandelten Objekten abfiltriert sind, mittelst Zink und Salzsäure gewonnen; sie bilden ein schwarzes, schweres Pulver. Die zweite Gruppe der Reste (die der minder reinen), die auf den Filtern sich bei der Filtration der Lösungen von Überosmiumsäure ansammelte, enthält aufser dem reduzierten Osmium noch bedeutende Mengen organischer Substanzen, sogar Stückchen der Gewebe; diese Reste bildeten eine schmierige, bläulich schwarze Masse, die beim Trocknen sich stark zusammenzog.

Die Verarbeitung der Osmiumreste, welche der ersten Gruppe zugehören, d. h. mit Zink reduziert sind, ist sehr einfach. Man filtriert den Niederschlag von metallischem Osmium ab, wäscht ihn sorgfältig, zuerst mit verdünnter Salzsäure, bis das Zink vollständig

entfernt ist, dann mit Wasser, Alkohol und Äther; dann trocknet man das Filter mit dem Niederschlag bei mäfsiger Temperatur, weil schon bei einer Temperatur unter 100° zuweilen Oxydation des Osmiums eintritt, was leicht an dem sich entwickelnden Geruch von Überosmiumsäure zu bemerken ist. Das getrocknete Osmiumpulver bringt man in ein trockenes Glasrohr, dessen Ende wie bei Rohren für Elementaranalyse ausgezogen ist und mit einem Trockenapparate und einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer in Verbindung steht. Der für das Pulver bestimmte Teil des Rohres ist vom übrigen Rohre durch eine Verengung, in der sich ein Asbestpfropfen befindet, getrennt; jenseits der Verengung befindet sich der Teil, welcher zum Ansammeln der Überosmiumsäure dient, U-förmig gebogen und am Ende in ein langes, enges Röhrchen ausgezogen ist, das bis zum Boden eines Kolbens gesenkt ist; die U-förmige Biegung und den Kolben setzt man in eine Kältemischung. Man führt Osmium in Überosmiumsäure mittelst Erwärmen im Strome von ganz trockenem Sauerstoff über; das Rohr ist schwach zu erwärmen, und der Sauerstoffstrom mufs sehr langsam gehen, weil das Osmiumpulver ich sonst plötzlich entzündet und ein Verlust infolge der Verlüchtigung von Überosmiumsäure eintritt, die zu erkalten keine Zeit iat. Deswegen ist es zu empfehlen, das Osmiumpulver im Rohr in lünner Schicht zu verteilen, die Erwärmung von einem Ende an zu beginnen und nach und nach weiter damit vorzugehen. Hinter dem Asbestpfropfen sammelt sich die Überosmiumsäure, zum Teil in langen nadelförmigen Krystallen, häufiger aber als krystallinische halbgeschmolzene Masse an. Wenn die Operation richtig vor sich geht, dann gelangt in den Kolben gar keine Überosmiumsäure, sie bleibt fast vollständig im Rohre zurück. Dennoch hat das entweichende Gas einen ziemlich starken Geruch nach dieser Säure. Um nichts davon zu verlieren, kann man die Vorlage mit einer Kalilauge enthaltenden Flasche verbinden. Da die Gegenwart von Staub und überhaupt von organischen Substanzen leicht die Reduktion von Überosmiumsäure hervorrufen kann, so mufs man den Eintritt derselben in den Apparat sorgfältig verhüten.

Hat man mit Osmiumresten, welche eine bedeutende Menge rganischer Substanzen enthalten, zu thun, so ist es unvermeidlich, ie Reste anfangs mit Königswasser zu bearbeiten; auf 1 Gewichts-il Reste nahm ich ca. 10 Teile Säure; man bedient sich einer ıbulierten Retorte, die mit einem gut abgekühlten Kolben verınden ist. Die Mischung erwärmt sich und schäumt kräftig. Läfst

die Reaktion nach, so erwärmt man vorsichtig und destilliert etwa $^2/_3$ ab: das Übergegangene destilliert man nochmals auf $^2/_3$, und das neue Destillat reduziert man mittelst Zink. Den erhaltenen Niederschlag von metallischem Osmium sammelt man auf dem Filter wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Äther und verbrennt das Osmium im Sauerstoffstrome, wie oben mitgeteilt. Bei der Reduktion muſs man eine groſse Menge Zinks hinzufügen und die Mischung erwärmen damit eine stürmische Reaktion stattfinde; dann scheidet sich Osmium als grobes, leicht abfiltrierbares Pulver ab. Im andere Falle erhält man eine fast schwarze Flüssigkeit, die das fein verteilte Metall suspendiert enthält, so daſs dasselbe durch das Filte geht. Bei der Gewinnung von Überosmiumsäure aus den Erze mittelst Königswassers destilliert man $^1/_3$, sogar $^1/_4$ der Flüssigkei ab; doch habe ich mich überzeugt, daſs, wenn man bei der Verarbeitung der Osmiumreste von den histologischen Arbeiten sogar $^2/$ abdestilliert, in der Retorte eine gewisse Menge der Überosmiumsäure immer zurückgehalten wird, so daſs die Destillationsrückstände noch aufzubewahren sind. Noch auf einen Umstand glaube ich aufmerksam machen zu müssen: gewöhnlich erhält man im Anfang der Destillation die Überosmiumsäure als einen krystallinische Anlauf und ein Pulver, die sich später lösen; zuweilen aber gehe die ersten Teile als schwere, ölige Tropfen über. Daſs hieri wirklich Überosmiumsäure enthalten ist, zeigt die bedeutende Meng von metallischem Osmium, welches daraus nach Auswaschen m Wasser (die Überosmiumsäure löst sich bekanntlich ziemlich langsa in Wasser) mittelst Reduktion erhalten wird. In solcher For erhält man vielleicht die Überosmiumsäure in der Mischung m organischen Stoffen, die immer mehr oder minder in das Destill übergehen; auch kam es sogar vor, daſs sich der Rückstand ein zweimaligen Destillation in eine krystallinische Masse von lange Nadeln (wahrscheinlich eines Nitrokörpers) verwandelte.

Die beschriebenen Verfahren zum Verarbeiten der Osmiumres sind ihrer Einfachheit wegen leicht durchführbar. Wenigste werden im hiesigen histologischen Laboratorium die Osmiumres schon auf die beschriebene Weise verarbeitet, und ich wollte dur meine Mitteilung auch die übrigen Laboratorien auf diese bequen Verarbeitung von Resten der so kostbaren Materialien, wie d Überosmiumsäure, aufmerksam machen.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1893.

Über Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallkarbonaten.

Von

HEINRICH GOLDSCHMIDT und KYRIAKOS L. SYNGROS.

Wir haben die Beobachtung gemacht, dafs eine wässerige Lösung von Zinkchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat beim Versetzen mit einer zur Neutralisation des gesamten Chlors ausreichenden Menge Sodalösung keinen Niederschlag von Zinkkarbonat ausscheidet, sondern klar bleibt. Erst wenn ein Luft- oder Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit durchgeleitet wird, entsteht eine weifse Fällung. Dieser Niederschlag enthält aufser Zink und Kohlensäure auch Hydroxylamin. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltsalze, während Cadmiumchlorid sich etwas abweichend verhielt. Im folgenden geben wir eine Beschreibung unserer Versuche.

1. Zink.

5 g Chlorzink und 10 g salzsaures Hydroxylamin wurden in Wasser gelöst, worauf die äquivalente Menge Sodalösung hinzugefügt wurde. Als durch die klar gebliebene Flüssigkeit ein Luftstrom durchgeleitet wurde, schied sich, wie schon oben erwähnt, ein weifser Niederschlag aus. Eine Reihe von Analysen, die mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden, gaben Resultate, die angenähert auf die Formel $Zn(NH_3O)_2CO_3$ stimmten.

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $Zn(NH_3O)_2CO_3$:
Zn	34.78	34.03 %
CO_2	23.61	23.04 %
H	3.34	3.14 %
N	13.63	14.66 %

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, scheint hier ein Gemenge der Verbindung $Zn(NH_3O)_2CO_3$ mit etwas Zinkkarbonat vorzuliegen, da der Gehalt an Zink und Kohlensäure stets zu hoch, der Stickstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde. Es gelang jedoch, die Doppelverbindung in reinerem Zustande zu erhalten, wenn das Durchleiten von Luft, wenn die ersten Partien des Niederschlages ausgefallen waren, unterbrochen und der Niederschlag durch Filtration entfernt

wurde. Wenn dann von neuem Luft durchgeleitet wurde, fiel ein weifse Substanz aus, deren Analyse besser auf das Bihydroxylamin zinkkarbonat stimmende Werte ergab.

I. 0.183 g gaben beim Glühen 0.0789 g Zinkoxyd.

II. 0.1822 g gaben 0.0766 g Zinkoxyd.

III. 0.1917 g gaben bei der Verbrennung 0.0433 g Kohlensäure, 0.0581 Wasser und 0.0809 g Zinkoxyd.

IV. 0.1665 g gaben 0.039 g Kohlensäure und 0.0492 g Wasser.

V. 0.781 g verloren beim Behandeln mit Schwefelsäure im Bunsenschen Apparate zur Kohlensäurebestimmung 0.1833 g Kohlensäure.

VI. 0.3018 g verloren, in gleicher Weise behandelt, 0.0702 g Kohlensäur

VII. 0.1486 g gaben 19 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 714 mm Druc

VIII. 0.1496 g gaben 19.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 716 mm Druc

IX. 0.1126 g gaben 14 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 720 mm Druc

X. 0.1116 g gaben 14.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 717 mm Druc

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Zn	33.63	33.74	33.86	—	—	—	—	—	—	—
CO_2	—	—	23.10	23.42	23.48	23.26	—	—	—	—
H	—	—	3.41	3.49	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	- -	—	14.14	14.20	14.27	14.1

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $Zn(NH_3O)_2CO_3$:
Zn	33.74	34.03%
CO_2	23.31	23.04%
H	3.45	3.14%
N	14.18	14.66%

Das Bihydroxylaminzinkkarbonat ist ein in Wasser unlösliche schneeweifses, mikrokrystallinisches Pulver. Wird in die Suspensi desselben in Wasser Kohlensäure eingeleitet, so geht es nach u nach in Lösung. Wird in die kohlensäurehaltige Flüssigkeit L eingeleitet, so entsteht abermals ein Niederschlag, der aber bedeute weniger Stickstoff enthält, als der ursprüngliche Körper. Gefund wurden nur 7.15%, statt 14.66. Von Schwefelsäure, Salzsäure, Essi säure wird die Doppelverbindung unter Kohlensäureentwickelung gelö die Lösung enthält die entsprechenden Zink- und Hydroxylaminsal

Um das Bihydroxylaminzinkkarbonat besser zu charakterisier wurde sein spezifisches Gewicht bestimmt. Die Bestimmung erfol im Pyknometer in Benzol. Das spezifische Gewicht des angewandt Benzols wurde bei 18°, bezogen auf Wasser von derselben Temperat zu 0.88234 gefunden. Zwei Bestimmungen des spezifischen Gewich des Körpers $Zn(NH_3O)_2CO_3$ wurden bei 18° ausgeführt. Die gewandte Substanz war vorher analysiert.

I.	Gewicht der Substanz	3.4273 g
	Gewicht des verdrängten Benzols	1.2093 g

II. Gewicht der Substanz	5.6278 g	
Gewicht des verdrängten Benzols	1.9810 g	
	I	II
Spez. Gew.	2.50	2.50

Mittelst dieser Zahlen und des schon bekannten Wertes des spezifischen Gewichtes des Zinkkarbonates (4.42) wurde das Molekularvolumen des Hydroxylamins in der Doppelverbindung berechnet.

Molekularvolumen von $Zn(NH_3O)_2CO_3 = \frac{191}{2.5} = 76.4$

Molekularvolumen von $ZnCO_3 = \frac{125}{4.42} = 28.3$

Molekularvolumen von $2NH_3O$ 48.1

Molekularvolumen von NH_3O 24.05

Nach Ausführung dieser Bestimmungen, welche im Wintersemester 1891/92 ausgeführt wurden, hat LOBRY DE BRUIJN[1] eine Arbeit über das freie Hydroxylamin veröffentlicht, in welcher er das spezifische Gewicht desselben im festen Zustande zu 1.35 angiebt. Aus dem von uns gefundenen Molekularvolumen berechnet sich das spezifische Gewicht des festen Hydroxylamins zu 1.37.

Kryoskopische Versuche über die Bildung des Bihydroxylaminzinkkarbonats.

Die Ausscheidung des Bihydroxylaminzinkkarbonats aus der Lösung von Zinksalz, salzsaurem Hydroxylamin und Soda durch Einleiten eines Luftstromes ist jedenfalls so zu erklären, dafs die Luft Kohlensäure austreibt. Eine Oxydationswirkung ist ausgeschlossen, denn der Niederschlag scheidet sich ebensoschnell und von derselben Beschaffenheit aus, wenn man die Luft durch Wasserstoffgas ersetzt. Man könnte nun annehmen, in der ursprünglichen Lösung sei das Zink durch die Kohlensäure als Bikarbonat in Lösung neben Kochsalz und freiem Hydroxylamin. Wenn ein Teil der Kohlensäure ausgetrieben wird, verbinde sich das entstehende Zinkmonokarbonat mit dem Hydroxylamin zu $Zn(NH_3O)_2CO_3$.

Andererseits wäre es aber denkbar, dafs das Zink schon in der Lösung mit Hydroxylamin verbunden sei. Man hätte dann in der Lösung Jonen $Zn(NH_3O)_2$ anzunehmen. Welcher Vorgang sich nun bei der Reaktion von Chlorzink, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wässeriger Lösung abspielt, oder auch, ob beide Prozesse nebeneinander verlaufen, läfst sich auf kryoskopischem Wege entscheiden, wie aus folgender Überlegung hervorgeht:

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, Ref. 684.

Ist das Zink lediglich als Zinkbikarbonat in Lösung, so n der Prozefs nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2NH_4O + 2Cl + 4Na + 2CO_3 + Zn + 2Cl = Zn + 2CO_3H + 4Na + 4Cl + 2N$$

Wenn man also in einer Lösung von 2 Mol. Hydroxylan chlorhydrat und 2 Mol. Soda (zusammen 10 Jonen) 1 Mol. Zi chlorid einträgt, so erhält man 13 Jonen. Da das Zinkchlorid verdünnter wässeriger Lösung grofsenteils in 3 Jonen dissoziiert so wird es in der Hydroxylaminsodalösung ungefähr diese Gefrierpunktserniedrigung bewirken, wie in einer gleichen Me reinen Wassers.

Wenn aber Zink und Hydroxylamin schon in der Lösung e Verbindung eingehen, so liegen die Verhältnisse anders. Die Reak ist dann durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$2NH_4O + 2Cl + 4Na + 2CO_3 + Zn + 2Cl = Zn(NH_3O)_2 + 4Na + 4Cl + 2C$$

Durch das Lösen von Chlorzink in der Hydroxylaminsodalos wird die ursprüngliche Zahl der Jonen (10) nur auf 11, statt auf erhöht. Das Chlorzink wird also nur den dritten Teil der Gefrierpunl erniedrigung bewirken, die es in der gleichen Menge reinen Wass hervorbringt.

Um die Prüfung dieser Verhältnisse auf kryoskopischem W zu ermöglichen, war es zunächst angezeigt, die Dissoziation der diesen Versuchen zur Anwendung kommenden Substanzen zu prüf Daher wurden die Gefrierpunktsdepressionen festgestellt, welche s saures Hydroxylamin, Soda und Zinkacetat in Wasser bewirk Letzteres Salz wurde an Stelle von Zinkchlorid verwendet, da nicht hygroskopisch ist und sich in Wasser klar löst. Die oben sprochenen Gleichungen werden dadurch nur insofern verändert, man an Stelle von 2Cl $2C_2H_3O_2$ einzusetzen hat. Auch die I soziation des Natriumbikarbonats wurde untersucht, um, was übrig von vornherein wahrscheinlich war, nachzuweisen, dafs in Lösun primärer Karbonate der Rest CO_3H als ein Jon und nicht etwa spalten in CO_3 und H funktioniert. Sämtliche Gefrierpunk bestimmungen wurden mit dem Beckmannschen Apparate a geführt.

Salzsaures Hydroxylamin.

Zur Verwendung kam ein Präparat, das aus dem käuflicl salzsauren Hydroxylamin durch mehrmaliges Umkrystallisieren wonnen war.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular-gewicht
0.0866	0.433	0.228	36.1
0.2487	1.244	0.635	37.2
0.4449	2.225	1.112	38.0
0.7057	3.529	1.750	38.3

Berechnetes Molekulargewicht = 69.5

Das salzsaure Hydroxylamin ist demnach in wässeriger Lösung zum gröſsten Teil in die Jonen NH_4O und Cl gespalten.

Natriumkarbonat.

Die Soda war aus reinem Natriumkarbonat durch schwaches Glühen bereitet.

Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular-gewicht
0.2090	1.045	0.449	44.2
0.3927	1.964	0.802	46.5
0.5538	2.769	1.083	48.6

Berechnetes Molekulargewicht = 106.

Die Soda zeigt einen Dissoziationsgrad analog dem Natriumsulfat; in verdünnter Lösung ist sie zum Teil wenigstens in 2 Jonen Natrium und 1 Jon CO_3 gespalten.

Zinkacetat.

Das Zinkacetat besitzt die Formel $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. Das zu unseren Versuchen verwandte Präparat war durch eine Analyse als rein erkannt.

0.2249 g gaben 0.0773 g Zinkoxyd.

	Gefunden:	Berechnet für $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$:
Zn	27.58	27.48 %

Bei der Berechnung der Konzentration wurde das Gewicht des wasserfreien Salzes genommen. Das Gewicht des Krystallwassers wurde zu 20 g zuaddiert. In gleicher Weise wurde auch im folgenden bei der Berechnung von wasserhaltigen Salzen verfahren.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Wasserfreie Substanz	Konzentration	Depression	Molekular gewicht
0.1912	0.1476	0.736	0.219	63.9
0.2942	0.2272	1.132	0.316	68.1
0.4248	0.3280	1.632	0.431	71.9
0.5706	0.4406	2.238	0.561	74.1

Berechnetes Molekulargewicht des wasserfreien Salzes = 183.

Das Zinkacetat ist demnach in stark verdünnter Lösung fa vollständig in drei Teile gespalten.

Natriumbikarbonat.

Um ein ganz reines Präparat zu erhalten, wurde käuflich Natriumkarbonat mit Wasser zu einem Brei angerührt und d Mischung tagelang der Einwirkung von Kohlensäure ausgeset Dann wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Salz a Thonplatten getrocknet.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular-gewicht
0.1970	0.985	0.420	44.6
0.3066	1.533	0.652	44.7
0.5706	2.853	1.133	47.8
1.1720	5.860	2.110	52.8

Berechnetes Molekulargewicht = 84.

Das Natriumbikarbonat ist also in wässeriger Lösung zum groß Teil in Na und CO_3H dissoziiert.

Unsere Versuche über das kryoskopische Verhalten der wässerig Lösung von Soda, salzsaurem Hydroxylamin und Zinkacetat hab wir in der Weise ausgeführt: Zunächst wurde im Beckmannsch Apparat in 20 ccm Wasser die Soda gelöst, da dieser Körper s am langsamsten auflöste. Nun wurde zunächst zur Kontrolle d Gefrierpunkt bestimmt, worauf in die kalt gehaltene Lösung d salzsaure Hydroxylamin eingetragen wurde. Die Lösung erfolgt lei und ohne Kohlensäureentwickelung. In verdünnter Lösung könn demnach Soda und salzsaures Hydroxylamin nebeneinander existier ohne Kohlensäure zu entwickeln. Dies geht auch aus den Gefrierpunk depressionen hervor, die jedesmal nach dem Eintragen des Hydrox aminsalzes bestimmt wurden. Dann wurde das Zinkacetat zugefü

wobei auf starke Abkühlung zu achten ist. Auch darf nicht zu stark gerührt werden, da dadurch Luft durch die Flüssigkeit getrieben würde, was einen Verlust an Kohlensäure und Ausscheidung eines Niederschlages zur Folge hätte. Die Menge des Zinkacetats wurde so gewählt, dafs sie höchstens der Hälfte der angewandten Soda äquivalent war.

I. Versuch Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
Na_2CO_3	0.2330	1.165	0.499	44.7
NH_4OCl	0.3954	1.977	0.972	38.6
$Zn(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$	0.2304	—	—	—
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	0.1779	0.887	0.137	**128.0**

II. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
Na_2CO_3	0.2558	1.279	0.545	44.6
NH_4OCl	0.3477	1.739	0.820	40.3
$Zn(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$	0.1895	—	—	—
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	0.1463	0.730	0.108	**128.4**

Wenn in der Lösung keine Vereinigung von Zink und Hydroxylamin stattfinden würde, so müfste nach der oben gegebenen Darstellung das Eintragen von Zinkacetat eine Depression des Gefrierpunktes hervorbringen, aus der sich das Molekulargewicht zu ca. 61 berechnen würde. Unter der Annahme, dafs sich das gesamte Zink mit je 2 Mol. Hydroxylamin vereinigt, dürfte die Gefrierpunktserniedrigung nur den dritten Teil betragen, wodurch sich das Molekulargewicht zu ca. 183 ergeben müfste. Unsere Versuche haben nun zwar nicht diese Zahl ergeben, wohl aber 123 und 128.4, also Werte, die ungefähr in der Mitte liegen. Dadurch ist nachgewiesen, dafs in der Lösung Jonen von der Zusammensetzung $Zn(NH_3O)_2$ entstanden sind. Ein Teil des Zinks ist offenbar der Vereinigung mit Hydroxylamin entgangen. Dafs Metalle bei Gegenwart von Kohlensäure und Hydroxylamin auch ohne Verbindung mit letzterem in Lösung bleiben können, geht aus den weiter unten zu besprechenden Versuchen mit Manganchlorür hervor.

Bei einem grofsen Überschufs von Soda und Hydroxylaminchlorhydrat, wie er bei den Versuchen zur Darstellung des Bi-

hydroxylaminzinkkarbonats zur Verwendung kam, wird die Menge der Komplexe $Zn(NH_3O)_2$ jedenfalls stark zunehmen; sinkt die Menge des Hydroxylamins, so wird desto mehr freies Zink vorhanden sein. Dafür spricht die schon oben erwähnte Beobachtung, dafs aus der durch wässerige Kohlensäure bewirkten Auflösung von Bihydroxylaminzinkkarbonat, in welcher auf ein Zinkatom 2 Mol. Hydroxylamin enthalten sind, der ursprüngliche Körper nicht rein, sondern stark mit Zinkkarbonat vermengt ausfällt.

Bei unseren kryoskopischen Versuchen waren die Verhältnisse der reagierenden Substanzen so gewählt, dafs stets ein Überschufs von Hydroxylamin und Kohlensäure vorherrschte. Die Bedingungen, welche zu der Darstellung des Bihydroxylaminzinkkarbonats notwendig sind, waren also ziemlich eingehalten. Dafür spricht auch eine Analyse, die wir mit dem aus der bei Versuch II erhaltenen Lösung durch Einleiten von Luft ausgeschiedenen Niederschlage vornahmen. Derselbe enthielt 13.72 % Stickstoff, während dem Bihydroxylaminzinkkarbonat 14.66 % entsprechen.

2. Eisen.

Wenn man zu einer Lösung von Eisenchlorür und überschüssigem salzsauren Hydroxylamin eine Sodalösung hinzufügt, so bleibt anfangs die Farbe der Flüssigkeit unverändert. Bei Mehrzusatz von Soda tritt plötzlich eine tief dunkelrote Färbung ein, ähnlich derjenigen, welche Ferrisalze mit Rhodanaten geben. Wird durch die gefärbte Lösung ein Wasserstoffstrom geleitet, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus. Wird dieser schnell abfiltriert und gewaschen, so erweist er sich eisenoxydul-, hydroxylamin- und kohlensäurehaltig. Es gelang uns nicht, den Körper in trockenem Zustande zu erhalten, da er sich beim Trocknen, auch wenn es in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurde, schnell veränderte. Das Endprodukt war stets Eisenoxydhydrat.

Es war aber doch möglich, auf kryoskopischem Wege Aufschlufs über die Natur der dunkelroten Lösung zu erhalten. Dafs man es nicht mit einem gewöhnlichen Eisenoxydulsalze zu thun hatte, war schon der Farbe wegen nicht anzunehmen. Vielmehr war es wahrscheinlich, dafs in der Lösung Jonen $Fe(NH_3O)_2$ enthalten waren, analog wie in den oben beschriebenen Zinklösungen. Dies ging auch aus unseren Versuchen hervor.

Zunächst waren die Gefrierpunktsdepressionen zu bestimmen, die Eisenchlorür in Wasser hervorbringt. Zur Verwendung kam ein

Eisenchlorür, das mit dem käuflichen Präparat durch Umkrystallisieren bereitet war. Die abgesaugte Krystallmasse wurde zwischen Filtrierpapier abgepreſst und im Kohlensäurestrom bei einer Temperatur von 30—40° getrocknet. Folgende Resultate wurden beim Lösen des Salzes $FeCl_2 + 4H_2O$ in Wasser erhalten.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Wasserfreies Salz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
0.0612	0.0410	0.205	0.088	44.3
0.2926	0.1867	0.928	0.374	47.1
0.4998	0.3190	1.531	0.609	49.3
0 6336	0.4044	1.999	0.788	48.2

Berechnetes Molekulargewicht für $FeCl_2$ = 127.

Nun wurden successive Soda, Hydroxylaminchlorhydrat und Eisenchlorür im Beckmannschen Apparat gelöst und die Gefrierpunktsdepressionen bestimmt, die jedes Salz hervorbrachte. Bei diesen Versuchen war ganz besonders darauf zu achten, daſs die Flüssigkeit beim Lösen des Eisensalzes kalt gehalten und zu starkes Rühren vermieden wurde. Auch beim Einhalten dieser Bedingungen trübte sich die Lösung schnell, so daſs nur eine einmalige Bestimmung des Gefrierpunktes möglich war.

I. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
Na_2CO_3	0.1849	0.925	0.418	42.1
NH_4OCl	0.3497	1.749	0.880	37.8
$FeCl_2 + 4H_2O$	0.0753	—	—	—
$FeCl_2$	0.0481	0.240	0.051	**89.5**

II. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
Na_2CO_3	0.2137	1.069	0.466	43.6
NH_4OCl	0.3739	1.870	0.940	37.8
$FeCl_2 + 4H_2O$	0.1772	—	—	—
$FeCl_2$	0.1131	0.564	0.132	**81.2**

Die Versuche haben also ergeben, daſs beim Auflösen von Eisenchlorür in der Hydroxylamin-Sodalösung nicht mehr die ungefähr

dem dritten Teile des Molekulargewichtes entsprechende Depress: hervorgebracht wird, sondern nur ungefähr die Hälfte derselb Dies sind aber dieselben Verhältnisse, wie sie bei den Versuch mit Zinkacetat beobachtet wurden. Man hat daher anzunehm dafs wenigstens ein Teil des in der dunkelroten Lösung enthalten Eisens mit Hydroxylamin zu den Komplexen $Fe(NH_3O)_2$ zusamm getreten ist, welche die Ursache der Rotfärbung sind. Der a diesen Lösungen beim Durchleiten von Wasserstoff ausfallende dunl Niederschlag wird aller Wahrscheinlichkeit nach Bihydroxylaminfer karbonat $Fe(NH_3O)_2CO_3$ sein.

Die Fähigkeit des Hydroxylamins, bei Gegenwart von Soda r Ferrosalzen eine rote Verbindung zu liefern, kann mit Vorteil seiner Erkennung verwendet werden.

3. Mangan.

Zu einer Lösung von Manganchlorür (1 Mol.) und salzsaur Hydroxylamin (6 Mol.) wurde eine Lösung von 4 Mol. Soda zugeset Von einem geringen Niederschlage, der sich ausschied, wurde a filtriert, worauf ein Luftstrom durch die Mischung geleitet wur Bald begann die Ausscheidung eines fast weifsen Niederschlag Dieser wurde abgesaugt, gewaschen und auf Thonplatten getrockn So wurde ein schwach grau gefärbtes Pulver erhalten. Dassel enthielt Manganoxydul, Kohlensäure und Hydroxylamin. Dersel Körper bildete sich, wenn wir die Ausscheidung des Niederschla durch einen Wasserstoffstrom bewirkten. Die quantitativen Analys wurden mit Präparaten von drei Darstellungen vorgenommen, v welchen zwei unter Anwendung von Luft, eine unter Anwendu von Wasserstoff ausgeführt wurde. Es zeigte sich, dafs das Prod eine kompliziertere Zusammensetzung besafs, als die aus Zink- u Eisensalzen gewonnenen Verbindungen. Die Analysen stimmten a die Formel $4MnCO_3$, $3NH_3O$, $2H_2O$.

I. 0.1848 g gaben beim Glühen bis zu konstantem Gewicht 0.0944 g Mn_3

II. 0.1785 g gaben 0.0917 g Mn_3O_4.

III. 0.1632 g gaben bei der Verbrennung 0.0483 g Kohlensäure, 0.035 Wasser und 0.0827 g Mn_3O_4.

IV. 0.1898 g gaben 0.0558 g Kohlensäure und 0.0454 g Wasser.

V. 0.5354 g verloren beim Behandeln mit Schwefelsäure im Bunsensc Apparate 0.1556 g Kohlensäure.

VI. 0.1499 g gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 724 m Dru

VII. 0.1555 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 722 mm Dru

VIII. 0.1518 g gaben 9.9 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 712 mm Dru

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Mn	36.81	37.01	36.39	—	—	—	—	—
CO_2	—	—	29.59	29.39	29.11	—	—	—
H	—	—	2.42	2.65	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	6.97	6.98	7.16

Gefunden im Mittel:		Berechnet für $4MnCO_3, 3NH_3O, 2H_2O$:
Mn	36.74	36.96 %
CO_2	29.36	29.58 %
H	2.54	2.18 %
N	7.02	7.06 %

Beim Behandeln mit Säuren löst sich der Körper unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Manganoxydul- und Hydroxylaminsalzen.

Kryoskopische Versuche über die Einwirkung einer Hydroxylaminsodalösung auf Manganchlorür.

In ähnlicher Weise, wie bei der Zink- und der Eisenverbindung, wurde untersucht, ob beim Vermengen einer Manganchlorürlösung mit einer Hydroxylaminsodalösung die Bildung komplexer Moleküle stattfindet. Dazu war es nötig, die Gefrierpunktsdepressionen festzustellen, welche Manganchlorür in Wasser hervorbringt. Das zur Untersuchung verwendete Präparat war aus käuflichem Manganchlorür durch Umkrystallisieren bereitet. Dasselbe besitzt bekanntlich eine der Formel $MnCl_2 + 4H_2O$ entsprechende Zusammensetzung.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Wasserfreies Salz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
0.3345	0.2129	1.059	0.422	47.7
0.4539	0.2888	1.428	0.562	48.3
0.6117	0.3893	1.927	0.750	48.8

Berechnet für $MnCl_2$ = 126.

Wenn man das 4 Mol. Wasser enthaltende Manganchlorür längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen läfst, so verliert es 2 Mol. Krystallwasser und geht in ein gleichfalls blafsrosenrotes Salz von der Formel $MnCl_2 + 2H_2O$ über. Dies wurde durch die Analyse festgestellt.

I. 0.2022 g wurden in wässeriger Lösung mit Soda in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag wurde bis zu konstantem Gewicht geglüht. Erhalten wurden 0.0951 g Mn_3O_4.

II. 0.2319 g gaben 0.4088 g Chlorsilber.

	Gefunden: I	II	Berechnet für $MnCl_2 + 2H_2O$:
Mn	33.89	—	33.95 %
Cl	—	43.61	43.83 %

Auch die wässerige Lösung dieses Salzes wurde kryoskopisch untersucht.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Wasserfreies Salz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
0.1437	0.0915	0.456	0.237	44.8
0.2514	0.1955	0.975	0.400	46.3
0.3606	0.2805	1.397	0.546	48.6
0.4570	0.3554	1.766	0.719	46.7
0.5900	0.4588	2.279	0.920	46.9

Berechnet für $MnCl_2$ = 126.

Bei den Versuchen über das kryoskopische Verhalten einer Lösung von Soda, salzsaurem Hydroxylamin und Manganchlorür wurden die drei Bestandteile in derselben Reihenfolge gelöst, wie es bei den analogen Versuchen mit Zinkacetat und mit Eisenchlorür beschrieben ist. Bei den vier ersten Versuchen kam das gewöhnliche Manganchlorür, $MnCl_2 + 4H_2O$, zur Verwendung, beim fünften das Salz $MnCl_2 + 2H_2O$.

I. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
Na_2CO_3	0.2591	1.296	0.565	43.6
NH_4OCl	0.3951	1.976	0.938	40.0
$MnCl_2 + 4H_2O$	0.2637	—	—	—
$MnCl_2$	0.1678	0.835	0.334	**47.5**

II. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
Na_2CO_3	0.2564	1.282	0.549	44.4
NH_4OCl	0.4232	2.116	1.031	39.0
$MnCl_2 + 4H_2O$	0.1868	—	—	—
$MnCl_2$	0.1188	0.592	0.265	**42.4**

III. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
Na_2CO_3	0.2418	1.209	0.511	44.7
NH_4OCl	0.4013	2.007	0.984	39.4
$MnCl_2 + 4H_2O$	0.1841	—	—	—
$MnCl_2$	0.1171	0.566	0.229	**46.9**

IV. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
Na_2CO_3	0.3329	1.665	0.691	45.7
NH_4OCl	0.4532	2.266	1.115	38.6
$MnCl_2 + 4H_2O$	0.2473	—	—	—
$MnCl_2$	0.1574	0.784	0.299	**49.8**

V. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekulargewicht
Na_2CO_3	0.3485	1.743	0.707	46.7
NH_4OCl	0.5498	2.749	1.345	38.8
$MnCl_2 + 2H_2O$	0.2152	—	—	—
$MnCl_2$	0.1674	0.835	0.320	**49.6**

Wie aus diesen Versuchen zu ersehen, bewirkt Manganchlorür in der Hydroxylaminsodalösung dieselbe Gefrierpunktsdepression, wie in derselben Menge reinen Wassers. Man kann daher nicht annehmen, dafs Mangan und Hydroxylamin schon in der wässerigen Lösung eine Verbindung eingegangen sind. Vielmehr hat man sich vorzustellen, dafs das Mangan darum nicht als sekundäres Karbonat ausgefällt wird, weil sich durch die durch das Hydroxylamin in der Lösung festgehaltene Menge Kohlensäure das primäre Karbonat $Mn(CO_3H)_2$ gebildet hat. Folgende Gleichung bringt diesen Vorgang zum Ausdruck:

$$2NH_4O + 2Cl + 4Na + 2CO_3 + Mn + 2Cl = Mn + 2CO_3H + 4Na + 4Cl + 2NH_2O.$$

Vor dem Eintragen des Manganchlorürs sind 10 Jonen in der Lösung, nach dem Eintragen desselben 13. Demnach kommen 3 Jonen hinzu, also ebensoviel, wie in einer Lösung von Manganchlorür in Wasser enthalten sind. Erst im Moment der Bildung des sekundären Mangankarbonats, wenn die überschüssige Kohlensäure durch ein

indifferentes Gas ausgetrieben ist, tritt die Verbindung mit Hydroxylami und Wasser ein, und der Körper $4MnCO_3 . 3NH_3O, 2H_2O$ entsteh

4. Nickel.

Wird zu einer Lösung von Nickelchlorür und überschüssigei salzsauren Hydroxylamin eine Sodalösung zugegossen, so färbt sic die Flüssigkeit intensiv blau. Man kann einen grofsen Überschu an Soda nehmen, ohne dafs eine Fällung erfolgt. Erst wenn seh viel Soda zugesetzt ist, beginnt eine grünliche Ausscheidung. Wir mit dem Sodazusatz vor Entstehung eines bleibenden Niederschlage abgebrochen und dann durch die Mischung Luft durchgeleitet, s entsteht eine Fällung, die um so intensiver grünblau gefärbt ist, j länger man mit dem Luftdurchleiten fortfährt. Zahlreiche Analyse des Niederschlages ergaben einen Stickstoffgehalt von ca. 7.5% während der Nickelgehalt bei den verschiedenen Proben 36—38% betrug. Der so erhaltene Körper ist nicht einheitlich. Es zeigt sich vielmehr, dafs je nach der Dauer des Luftdurchleitens Substanze von verschiedener Färbung und verschiedener Zusammensetzung ent stehen. Läfst man die Luft nur wenige Minuten hindurchstreicher so scheidet sich ein schwach gelbgrün gefärbter Niederschlag aus der beim Erhitzen explodiert. Eine Reihe von Analysen, m Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt, gaben di folgenden Resultate:

I. 0.2468 g wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Nickelhydroxy wurde mit reiner Natronlauge ausgefällt und im Wasserstoffstrome geglüht. E halten wurden 0.0907 g metallisches Nickel.

II. 0.1497 g gaben bei gleicher Behandlung 0.055 g Nickel.

III. 0.2104 g gaben bei gleicher Behandlung 0.077 g Nickel.

IV. 0.1541 g gaben, im offenen Rohr verbrannt, 0.0275 g Kohlensäure un 0.0543 g Wasser.

V. 0.1883 g gaben 0.0346 g Kohlensäure und 0.0595 g Wasser.

VI. 0.160 g gaben 0.029 g Kohlensäure und 0.0536 g Wasser.

VII. 0.1182 g gaben 8 ccm feuchten Stickstoff bei 11.5° und 715 mm Druck

VIII. 0.1017 g gaben 6.6 ccm feuchten Stickstoff bei 7° und 710 mm Druck

IX. 0.105 g gaben 7 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 726 mm Druck.

X. 0.1216 g gaben 8.2 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 723 mm Drucl

XI. 0.1388 g gaben 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 728 mm Drucl

XII. 0.1092 g gaben 7.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 720 mm Drucl

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	X
Ni	36.75	36.74	36.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO_2	—	—	—	17.85	18.37	18.12	—	—	—	—	—	—
H	—	—	—	3.91	3.51	3.67	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	7.57	7.33	7.62	7.64	7.39	7.6

Versucht man aus diesen Werten eine Formel zu berechnen, so findet man, dafs Nickel und Kohlensäure im Verhältnis von 3 Atomen Nickel auf 2 Mol. Kohlendioxyd stehen. Nickel und Stickstoff stehen im Verhältnis 6 : 5. Man kommt zu der allerdings sehr komplizierten Formel $2Ni(OH)_2$, 4 $NiCO_3$, $5NH_3O$, 7 H_2O.

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $Ni_6C_4N_5H_{38}O_{28}$:
Ni	36.69	37.15 %
CO_2	18.11	18.47 %
H	3.70	3.47 %
N	7.53	7.35 %

Wenn sich aus der blauen Lösung von Nickelchlorür, salzsaurem Hydroxylamin und Soda der eben beschriebene, schwach gelbgrüne Körper ausgeschieden hat, so erfolgt bei weiterem Durchleiten von Luft die Ausfällung eines blafsgrünen Niederschlages. Die Analyse dieser zweiten Fraktion ergab einen etwas höheren Stickstoffgehalt, während die Menge Nickel, Kohlensäure und Wasserstoff nicht erheblich geändert war.

I. 0.1692 g gaben 0.0624 g metallisches Nickel.

II. 0.175 g gaben bei der Verbrennung im offenen Rohr 0.0316 g Kohlensäure, 0.0615 g Wasser und 0.083 g Nickeloxyd.

III. 0.1569 g gaben 0.0283 g Kohlensäure, 0.0514 g Wasser und 0.0743 g Nickeloxyd.

IV. 0.1517 g gaben 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 715 mm Druck.

V. 0.1568 g gaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 720 mm Druck.

VI. 0.1227 g gaben 8.8 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 713 mm Druck.

	I	II	III	IV	V	VI
Ni	36.87	36.31	37.25	—	—	—
CO_2	—	18.06	18.03	—	—	—
H	—	3.51	3.64	—	—	—
N	—	—	—	8.01	8.00	7.94

Diese Resultate deuten darauf hin, dafs ein Körper vorliegt, der mehr Hydroxylamin und weniger Wasser, als der zuerst beschriebene enthält. Man hat wohl eine Verbindung $2Ni(OH)_2$, $4NiCO_3$, $6NH_3O$, $6H_2O$ anzunehmen.

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $Ni_6C_4N_6H_{34}O_{28}$:
Ni	37.14	36.57 %
CO_2	18.05	18.18 %
H	3.58	3.51 %
N	7.98	8.68 %

Der analysierte Körper war aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemenge des zuerst beschriebenen mit 5 Mol. Hydroxylamin mit einer Substanz von der oben aufgestellten Formel. Eine scharfe

Trennung war ja bei der Art und Weise der Darstellung nicht g
möglich.

Wenn das Einleiten von Luft durch die Lösung von Chlornick
salzsaurem Hydroxylamin und Soda noch länger fortgesetzt wird,
erhält man schliefslich einen intensiv blaugrün gefärbten Körp
dessen Analysen stets einen viel niedrigeren Stickstoffgehalt (6—7⁰
ergaben. Er wurde nicht weiter untersucht.

Um über die Bildung der soeben beschriebenen Verbindung
Aufschlufs zu erhalten, wurden eine Reihe von kryoskopischen Ve
suchen ausgeführt. Diese ergaben das auffallende Resultat, d
beim Eintragen von Nickelchlorür in eine Lösung von salzsaur
Hydroxylamin und Soda in Wasser der Gefrierpunkt derselben e
weder gar nicht oder nur ganz unbedeutend verändert wird. D
soll noch genauer unter Anwendung von Lösungen von rein
Hydroxylamin studiert werden.

Ein ähnliches Verhalten wie Nickelchlorür zeigte Kobaltchlor
Wenn man durch eine Lösung von diesem Salze, salzsaur
Hydroxylamin und Soda einen Wasserstoffstrom (Luft bewirkt O
dation) durchleitet, so entsteht ein blafsrosenroter Niederschlag, c
Kobaltoxydul, Hydroxylamin und Kohlensäure enthält.

5. Cadmium.

Nach den bei Zinksalzen erhaltenen Resultaten war zu erwart
dafs sich aus einer Lösung eines Cadmiumsalzes von Hydroxylam
chlorhydrat und Soda beim Durchleiten eines indifferenten Ga
ein Analogon des Bihydroxylaminzinkkarbonates von der Forn
$Cd(NH_3O)_2CO_3$ ausscheiden würde. Um zu einer solchen Verbindu
zu gelangen, wurde zu einer konzentrierten Lösung von Cadmiu
chlorid ein Überschufs von salzsaurem Hydroxylamin (anfangs 6 M
später nur 3) zugesetzt. Zu der Mischung wurde so lange So
lösung zugegossen, bis eine schwache Fällung bemerkbar wur
Von dieser wurde abfiltriert. Im Filtrat schied sich schnell, o
dafs Durchleiten von Luft nötig gewesen wäre, ein schneeweifs
krystallinischer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt und
möglichst wenig Wasser gewaschen, da er darin durchaus nicht
löslich war. Dann wurde er auf Thonplatten getrocknet. Die qu
tative Analyse ergab, dafs der Körper neben Cadmium und Hydroxylan
Chlor enthielt, hingegen keine Kohlensäure. Die quantitative Unt
suchung ergab, dafs ein Bihydroxylamincadmiumchlorid $Cd(NH_3O)_2$

vorlag.[1] Von den hier mitgeteilten Analysen sind die Cadmium- und die Chlorbestimmung, sowie die erste Stickstoffbestimmung mit einem Präparate von einer Darstellung ausgeführt. Die übrigen Stickstoffbestimmungen sind mit Präparaten verschiedener Darstellungen, welche zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes dienten, unternommen.

I. 0.199 g gaben nach dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat 0.2288 g Chlorsilber. Im Filtrat vom Chlorsilber wurde das überschüssige Silbernitrat durch Salzsäure entfernt, worauf die abfiltrierte Flüssigkeit bis zur Trockene verdampft wurde. Aus dem in Wasser gelösten Rückstande wurde das Cadmium als Schwefelcadmium ausgefällt. Das getrocknete Schwefelcadmium wurde, mit Schwefelblumen gemischt, im Wasserstoffstrome bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Gewicht des Schwefelcadmiums 0.1163 g.

II. 0.2186 g gaben 21.8 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 724 mm Druck.
III. 0.2022 g gaben 21 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 724 mm Druck.
IV. 0.2007 g gaben 19.8 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 727 mm Druck.
V. 0.2007 g gaben 19.6 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 727 mm Druck.
VI. 0.1143 g gaben 11.4 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 720 mm Druck.
VII. 0.1138 g gaben 11.3 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 720 mm Druck.
VIII. 0.1121 g gaben 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 720 mm Druck.
IX. 0.1112 g gaben 11.5 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 714 mm Druck.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Cd	45.45	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	28.44	—	—	—	—	—	—	—	—
N	—	11.22	11.41	11.24	11.23	11.11	11.16	11.04	11.41

	Berechnet für $Cd(NH_3O)_2Cl_2$:
Cd	44.98
Cl	28.51
N	11.25

Das Bihydroxylamincadmiumchlorid ist in kaltem Wasser etwas löslich, in heifsem Wasser löst es sich leicht und krystallisiert beim Erkalten in kleinen, weifsen Prismen. Dabei erleidet es keine Zersetzung, wie aus folgender Analyse eines umkrystallisierten Präparates hervorgeht.

0.1518 g gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 712 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $Cd(NH_3O)_2Cl_2$:
N	10.97	11.25%

Das spezifische Gewicht des Bihydroxylamincadmiumchlorids wurde mit vorher analysierten Präparaten im selben Pyknometer und mit demselben Benzol (spez. Gew. bei 18° = 0.88234), wie bei dem Bihydroxylaminzinkkarbonat bei einer Temperatur von 18° bestimmt.

[1] Diese Verbindung ist auch von LOBRY DE BRUIJN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, Ref. 648) erhalten worden.

I.	Gewicht der Substanz	4.6172 g
	Gewicht des verdrängten Benzols	1.5065 g
II.	Gewicht der Substanz	4.3220 g
	Gewicht des verdrängten Benzols	1.3895 g
III.	Gewicht der Substanz	4.2512 g
	Gewicht des verdrängten Benzols	1.3788 g
IV.	Gewicht der Substanz	6.0180 g
	Gewicht des verdrängten Benzols	1.9518 g

	I	II	III	IV
Spezifisches Gewicht	2.70	2.72	2.74	2.72

Im Mittel ergiebt sich 2.72 als das spezifische Gewicht der Verbindung, bezogen auf Wasser von 18°. Dieser Wert wurde benutzt, um das Molekularvolumen des Hydroxylamins festzustellen. Das spezifische Gewicht des wasserfreien Cadmiumchlorids ist 3.625.

Molekularvolumen von $Cd(NH_3O)_2Cl_2 = \frac{249}{2.72} = 91.5$

Molekularvolumen von $CdCl_2 = \frac{183}{3.625} = 50.5$

Molekularvolumen von $(NH_3O)_2$ 41.0

Molekularvolumen von NH_3O 20.5

Demnach nimmt im Molekül der Cadmiumverbindung das Hydroxylamin ein kleineres Volumen ein, als im Bihydroxylaminzinkkarbonat und im freien Zustande.

Dafs sich das Cadmiumchlorid gegen eine Hydroxylaminsodalösung anders verhält, als das Zinkchlorid, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dafs die Cadmiumsalze in wässeriger Lösung, wie dies sowohl durch Bestimmung der Leitfähigkeit, wie auf kryoskopischem Wege nachgewiesen ist, viel weniger dissoziiert sind, als die Zinksalze.

Es wurden noch Versuche angestellt, ob aus den Lösungen von Calcium-, Magnesium-, Blei- und Zinnsalzen hydroxylaminhaltige Niederschläge erhältlich seien. Doch konnten bis jetzt solche nicht erhalten werden.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1893.

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. Jörgensen.

V.

In dieser Zeitschr. **3**, 267—330 hat Herr Dr. A. Werner einen „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen" geliefert. Von meinen noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über eine scharf begrenzte Abteilung der Metallammoniaksalze trivalenter Metalle ausgehend, versucht er eine neue Theorie nicht nur dieser, sondern auch aller übrigen Metallammoniaksalze, ja der meisten Metallsalze überhaupt auszubilden. Es ist mir natürlich sehr angenehm gewesen, die allgemeine Aufmerksamkeit auf das Gebiet gelenkt zu sehen, auf dem ich jetzt seit Jahren arbeite. Dabei ist die Abhandlung mit unverkennbarem Talente und in sehr anregender Weise geschrieben. Auch hat der Verfasser vielerlei neue Gesichtspunkte herangezogen, so dafs auch für denjenigen, der die Chemie der Metallammoniaksalze genauer kennt, vieles in neuer Beleuchtung erscheint und neues Interesse gewinnt.

Die neue Theorie kollidiert eigentlich nicht mit den von Blomstrand und mir entwickelten. Sie liegen vielmehr in verschiedenen Plänen. Werner sieht von der heutigen Valenzlehre teilweise ab. Die von mir vertretene Theorie ist ausschliefslich auf dieselbe gebaut. Von der Valenzlehre abzusehen, ist jedoch im Augenblick dasselbe, als jede theoretische Erklärung von der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen aufzugeben. Steht auch die Valenz als etwas bisher Unerklärtes da, so ist sie jedoch in die Wissenschaft mit historischer Notwendigkeit eingeführt. Von dem Streite zwischen Davy und Berzelius über den Sauerstoffgehalt des Chlors, durch die Säuretheorie Dulongs und Liebigs weitere Entwickelung derselben, durch Laurents und Gerhardts Bearbeitung des Begriffes mehrbasischer Säuren und das notwendige Supplement desselben, die Lehre von den mehratomigen Alkoholen, durch die Typentheorie von Williamson und Gerhardt und die weitere Entwickelung derselben in der neueren Chemie geht eine logische Konsequenz, welche eben

zum Valenzbegriff führt. Die Notwendigkeit, mit welcher dieser Begi in die Chemie eingeführt wurde, wird am besten daraus erseh dafs sowohl die Chemiker, welche besonders die Typentheorie e wickelt haben, so dafs dieselbe in GERHARDTS Bedeutung jetzt ei schon lange zurückgelegter Standpunkt ist, als auch die Schule, welc — KOLBE an der Spitze — den Dualismus zu einem Punkte ausgebild hat, in welchem BERZELIUS' Dualismus fast nicht mehr darin erkennt ist — dafs diese beiden Schulen die Valenz als Grundbegriff aufgeste haben. Und bisher wenigstens kennen wir denn auch keine n Sicherheit festgestellte Thatsache, welche es nötig machen soll diese bewährte Grundlage zu verlassen. In den Metallammoniaksalz sucht man auch vergebens eine solche. Die Einwände, welc WERNER gegen die von mir vertretene Theorie dieser Verbindung anführt, sind in der That wenig zahlreich, und sie scheinen sämtli auf Irrthümern zu beruhen. Zum Teil rühren diese davon her, d WERNER selbst aus meiner Theorie Konsequenzen zieht, welche dara nicht gezogen werden können. Hierher gehören alle die Schlu folgerungen, welche darauf hinausgehen, dafs nach der älteren Theo Verbindungen, wie $\overset{III}{M}X$ $\begin{matrix} X \\ \\ NH_3.NH_3.NH_3.X \end{matrix}$ oder $\overset{III}{M}X$ $\begin{matrix} X \\ \\ NH_3.NH_3.X \end{matrix}$ existier sollten. Im Gegenteil gipfeln meine Untersuchungen von den aus d trivalenten Metallen sich ableitenden Ammoniakverbindungen, wie n scheint, deutlich genug in dem Hauptergebnis, dafs die Lute Pentamminpurpureo- und Roseosalze, die Aquotetramminpurpureo- u Roseosalze, die Praseo- und Violeosalze, die Croceo- und die unt beschriebenen, damit isomeren Dinitrotetramminsalze, sämtlich die vi gliedrige Gruppe — $NH_3.NH_3.NH_3.NH_3$ — enthalten, welche si ebenfalls in den, nur in der Chromreihe bekannten Rhodo-, Eryth und Rhodososalzen vorfindet;[1] dafs alle diese Verbindungen in nah

---

[1] Sofern die von GIBBS (*Proceed. Amer. Acad.* **11**, 14; 1876) einmal zufäl erhaltenen gelben Roseosalze, deren Existenz jedoch bisher nur durch eine, ni sehr gute Stickstoffbestimmung verbürgt wird (alle übrigen Analysen passen eb sogut auf Luteosalze) wirklich existieren, werden sie sich als ein noch fehlen Glied in obige natürliche Familie einreihen, nämlich:

$$\begin{matrix} OH_2.X \\ CoNH_3.X \\ NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.X \\ \text{rote} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} NH_3.X \\ CoOH_2.X \\ NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.X \\ \text{gelbe Roseosalze.} \end{matrix}$$

Ich habe daher in den letzten Jahren sehr eifrig nach denselben gesuc aber bisher ohne Erfolg. Vielleicht werden sie sich nach VORTMANN (*Wien. Ak*

netischer Beziehung zu einander stehen; dafs es eben jener Atomımplex ist, welcher allen diesen Verbindungen eine, trotz aller ıterschiede doch unverkennbare Familienähnlichkeit aufdrückt; dafs ıdlich bei fast allen Umsetzungen, wo nicht vollständige Zersetzung ıtritt, jener Atomkomplex unversehrt bleibt. Ob man der vieriedrigen Ammoniakgruppe ein oder mehrere Ammoniake entnehmen ınn, und was dann herauskommen wird, das läfst sich a priori nicht gen. Diese Frage hat daher meine Theorie, die sich ja Schritt r Schritt aus den Thatsachen entwickelt hat, bisher niemals berührt. afs Verbindungen von einer Konstitution wie der in WERNERS obigen ormeln angedeuteten, falls sie überhaupt existenzfähig sind, einen esentlich verschiedenen Charakter von denen, welche die viergliedrige mmoniakgruppe enthalten, zeigen werden, darf man sicher erwarten. bensowenig lassen sich nach meiner Theorie mehr als 2 NH_3 in uteosalzen mit OH_2 vertauschen, — jedenfalls werden solche Verindungen ganz neue, nicht vorauszusagende Eigenschaften zeigen — enn auch dadurch wird die viergliedrige Ammoniakgruppe verstümmelt.

Nun folgert allerdings WERNER aus den „gegenseitigen Beiehungen“ oder, wie er sich auch ausdrückt, aus „dem innigen usammenhang“ zwischen den Luteosalzen und allerlei Metallsalzen iit $6NH_3$, $6OH_2$, 6Cl u. s. w., dafs eine Grenze der Substitutionsıhigkeit des Ammoniaks durch Wasser nicht besteht. Er meint aher, dafs nach meiner Theorie z. B. dem gewässerten Chromılorid die Konstitutionsformel

$$Cr\begin{matrix} OH_2.Cl \\ OH_2.Cl \\ OH_2.OH_2\;OH_2.OH_2.Cl \end{matrix}$$

zukomme, ıd da diese ihm unwahrscheinlich vorkommt, schliefst er, dafs die ınahme der viergliedrigen Ammoniakgruppe in oben genannten ›ihen von Metallammoniaksalzen nicht richtig sein kann. Es ındert mich, dafs WERNER nicht bemerkt hat, dafs hieraus auch ıere Schlufsfolgerungen gezogen werden können, z. B. die folgende: RGENSEN glaubt nicht, dafs in der viergliedrigen Ammoniakgruppe end ein NH_3 durch OH_2 vertauscht werden kann. WERNER da-

---

zungsber. M.-N. Abt. **91**, 1142; 1885) aus FREMYS Oxykobaltiakzsalzen erhalten en. Was ich aber bisher auf diesem Wege erhielt, war nur mehr oder weniger eines Luteosalz. WERNERS Versuch, jene Isomerie zu erklären, scheint mir ıt gelungen. Nach derselben Erklärungsweise müfsten 2 isomere Reihen ıtamminpurpureosalze, 4 isomere Reihen Praseosalze und nicht weniger als ɔmere Reihen Aquotetramminpurpureosalze existenzfähig sein. (Vergl. WERNERS ıandl. S. 300 bis 301 mit S. 298—299.)

gegen nimmt diese Substitutionsfähigkeit an. Da aber hieraus e unwahrscheinliche Chromchloridformel folgt, ist WERNERS Annal unrichtig. Oder: JÖRGENSEN glaubt nicht an die Substitution von NH_3 durch OH_2 in der in einer Gruppe Metallamminsal vorhandenen viergliedrigen Ammoniakgruppe. WERNER schliefst den gegenseitigen Beziehungen von allerlei Salzen zu jenen Met amminsalzen, dafs eine solche Substitutionsfähigkeit besteht: letztere aber zu einer unwahrscheinlichen Chromchloridformel fü existieren die von WERNER angenommenen gegenseitigen Beziehun nicht. Diese Schlufsfolgerungen liegen weit näher, als WERNI denn nicht ich bin es, sondern WERNER, der die folgenschwere S stitutionsfähigkeit annimmt.

Den wichtigsten Einwand jedoch, welchen WERNER gegen ältere Theorie erhebt, formuliert er in folgendem Satze: „In Verbindungen $M^{(NH_3)_3}_{X_3}$ zeigt überhaupt kein negatives Komplex m das Verhalten eines Jons.“ Und er fügt hinzu: „Dieses Verha wird durch die Formeln von BLOMSTRAND-JÖRGENSEN nicht m erklärt; dieselben können also nicht der richtige Ausdruck für Konstitution der Metallammoniaksalze sein.“ Jener Satz ist zugleich der centrale Punkt der von WERNER selbst entwicke Theorie. Um so mehr mufs es befremden, dafs er diesen Satz durch zwei Beispiele, und zudem von höchst unvollständig bekann Verbindungen, zu stützen vermag, und eben in diesen zwei Beispie hat er sich geirrt.

Das eine Beispiel, das „geradezu typische“, ist PALMÄRS ' amminiridiumchlorid, indem dieses Salz mit konzentrierter Schwe säure bis zur beginnenden Bildung weifser Dämpfe erhitzt wer kann, ohne dafs sich Salzsäure entwickelt. Aber wo es sich eine so wichtige Frage handelt, wäre es doch am sichersten, Quelle nachzusehen und nicht bei einem kurzen Referate stehen bleiben. Und aus PALMÄRS Originalabhandlung[1] sieht man, dafs Verfasser wegen des Verhaltens seines Salzes gegen Chlor und ge Silbernitrat es als wahrscheinlich betrachtet, dafs die Verbindung Doppelsalz von Iridiumtrichlorid mit einem ammoniakalischen Chl ist, etwa $Ir(NH_3)_6Cl_3$, $IrCl_3$. Auch ich finde das sehr wahrscheinl obwohl andere Möglichkeiten nicht ausgeschlossen sind. Da Lut iridiumsalze bisher nicht bekannt sind, habe ich die so ähnlic

[1] *Oefvers. af k. Vet. Akad. Förh. 1889* No. 6, 373.

Rhodiumsalze in dieser Richtung untersucht. Sowohl Luteo-, wie Chloropurpureorhodiumchlorid liefern beim Fällen mit Natriumrhodiumchlorid blafsrote Doppelsalze (s. näheres unten). Dieselben sind isomer, nämlich:

$$Rh(NH_3)_6Cl_3,\ RhCl_3 \text{ und } 3\ Cl.Rh(NH_3)_5Cl_2,\ 2RhCl_3.$$

Beide sind somit $M^{(NH_3)_3}_{Cl_3}$, und ob sie auch nicht so widerstandsfähig gegen konzentrierte Schwefelsäure sind, wie PALMÄRS auf ganz andere Weise dargestelltes Iridiumsalz, so vertragen sie doch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade, ohne Salzsäure zu entwickeln. Mehrere Platinchloriddoppelsalze von Metallammoniakbasen verhalten sich ebenso. Während die Chloropurpureochloride von Kobalt, Chrom, Rhodium und Iridium beim Zusammenreiben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure Ströme von Chlorwasserstoff entwickeln, kann MAGNUS' Salz tagelang unter konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dastehen, ohne seinen Glanz zu verlieren. Darum kann es ja doch nicht als $Pt^{(NH_3)_2}_{Cl_2}$ aufgefafst werden, denn auf andere Weise, nämlich durch Behandeln mit Silbernitrat, läfst sich darthun, dafs es ein Platodiamminsalz ist. Ja, das unlösliche Natriumrhodiumnitrit, $Rh(NO_2)_6\dot{N}a_3$, in welchem WERNER doch drei Jonen annehmen mufs, wird nach LANG,[1] selbst beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure nur äufserst langsam zersetzt. Ich kann hinzufügen, dafs es mit konzentrierter Schwefelsäure fast bis zum Kochen erhitzt werden kann, bevor es salpetrige Säure entwickelt. Überhaupt ist konzentrierte Schwefelsäure gegen Verbindungen der Platinmetalle ein recht unsicheres Reagenz, um die An- oder Abwesenheit von Jonen anzuzeigen.

Das andere Beispiel, womit WERNER seinen oben citierten Hauptsatz zu stützen sucht, betrachtet er selbst mit weniger Vertrauen, obwohl es weit schwieriger gewesen ist, seine Anschauung hier experimentell zu widerlegen. Das in Frage stehende Salz ist das salpetrigsaure Triamminkobaltoxyd von ERDMANN.[2] Nun verhält sich bekanntlich die salpetrige Säure in ihren Verbindungen mit mehreren Metallen höchst eigentümlich. Es schien daher schon im voraus sehr gewagt, eben ein salpetrigsaures Salz heranzuziehen, um den centralen Punkt einer neuen Theorie zu beweisen. Sahen wir doch oben, wie merkwürdig stark diese Säure in Natriumrhodiumnitrit

---

[1] *K. Vet. Akad. Handb. N. F.* **5**, No. 7, 5. — [2] *Journ. pr. Chem.* **97**, 412; 1866.

gebunden ist, und viele andere Beispiele liegen ja nahe. Nun h aufserdem ERDMANN nicht einmal sein Salz so beschrieben, dafs (möglich ist, dasselbe mit voller Sicherheit zu identifizieren. In d(That weifs man von demselben nicht mehr, als dafs es sich aı einer Kobaltchlorürlösung durch Überschufs eines Gemenges vo Ammoniak und Kaliumnitrit unter Luftzutritt allmählich als he bräunlichgelbe Krystallblättchen abscheidet, dafs es in kaltem Wass(schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich ist und aus letzterer Lösur sich beim Erkalten als glänzende, tiefgelbe flache Nadeln oder Blättche absetzt. Die angegebenen Zersetzungen sind die für solche Sal: gewöhnlichen. GIBBS[1] erhielt nach ERDMANNS Darstellungsweise m geringe Mengen obigen Salzes, hauptsächlich aber Xantho- und etw: Croceosalz. Auf ganz andere Weise, nämlich beim Zusatz vc Ammoniumnitrit zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung vc Kobaltchlorür, erhielt er „in one experiment" allmählich sherr farbene Prismen, welche beim Umkrystallisieren ausschliefslich sel dünne rhombische Tafeln lieferten. Dieses Salz glaubt GIBBS — aı scheinend ohne anderen Grund, als die Analyse — mit ERDMANN obigem Salze identifizieren zu können. Von diesem Salze sagt e dafs „die Krystalle" keine Reaktionen mit Kaliumchromat, Kaliun dichromat, Ammoniumoxalat oder Silbernitrat lieferten, und schlief hieraus, dafs es kein bekanntes Kobaltammin enthalten konnte. Ohı davon zu sprechen, dafs es selbst unter den GIBBS damals bekannte Salpetrigsäure haltenden Kobaltammoniaksalzen mehrere giebt, welcl in kalter Lösung keine Reaktion mit den genannten Prüfungsmittel liefern, und dafs heifse Lösungen nicht immer angewandt werde können, weil die beim Erkalten auskrystallisierenden ursprüngliche Salze die Reaktionen ganz unsicher machen, so ist GIBBS' Schluf folgerung — wie unten gezeigt werden soll — nicht zutreffend, ur aufserdem sind ja seit 1875 mehrere Kobaltbasen entdeckt. Ve gegenwärtigt man sich nun noch, dafs das bekannte ERDMANNscl Kaliumdiamminkobaltnitrit und Natriumkobaltidnitrit mit Luteo Xantho- und Croceokobaltsalzen und mit einer, unten zu b(schreibenden, mit den Croceosalzen isomeren Reihe Dinitrotetrammi kobaltsalzen nicht weniger als acht Doppelsalze liefern, welche sämtlic gelb bis braungelb, krystallinisch und schwer löslich sind und sämtlic die empirische Formel $Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}$ haben, so sieht man, wie unsich(

[1] *Proc. Amer. Acad.* **10**, 16; 1875.

die in Rede stehende Verbindung ist, und auf wie losem Boden WERNERS Hauptsatz fufst, der, nachdem PALMÄRS Triamminiridiumchlorid sich als nicht beweiskräftig gezeigt hat, nun ausschliefslich auf jenem Salze ruht.

Ich habe mir daher vorgenommen, das in Frage stehende ERDMANNsche Salz mit den isomeren zu vergleichen, und habe deshalb jene acht Doppelsalze dargestellt, von welchen GIBBS schon früher[1] vier beschrieben hat, aber nicht so eingehend, dafs es möglich erschien, sich auf diese Beschreibungen zu stützen. In der That ist ERDMANNS Salz von allen acht verschieden. Dagegen verändert es sich, auf geeignete Weise mit warmer oder kalter Salzsäure behandelt, in F. ROSES[2] Dichrokobaltchlorid, $Co(NH_3)_3Cl_3$, H_2O, dessen optische Eigenschaften so eigentümlich sind, dafs hier kein Irrtum möglich ist. Umgekehrt liefert sowohl Dichrokobaltchlorid, wie ein zu demselben in sehr naher Beziehung stehendes, rotes Triamminkobaltnitrat, dessen Darstellung und Eigenschaften unten (§ 3, C) beschrieben werden, beim Kochen mit Natriumnitrit annähernd die theoretische Menge von ERDMANNS Salz. Um die Konstitution des letzteren zu ermitteln, müfsten somit auch das Dichrokobaltchlorid und das erwähnte Nitrat in die Untersuchung eingezogen werden. Zur Beurteilung der Konstitution des Dichrochlorids ist sein Verhalten gegen Silbernitrat in der Kälte von ausnehmender Wichtigkeit. Es zeigte sich, dafs a u s s e i n e r k a l t u n d f r i s c h b e r e i t e t e n L ö s u n g a l l e s C h l o r d u r c h S i l b e r n i t r a t g e f ä l l t w i r d. Hieraus konnte auf eine Formel $Co\begin{matrix} NH_3.Cl \\ NH_3.Cl \\ NH_3.Cl \end{matrix}$ geschlossen werden, vorausgesetzt, dafs nicht das im Salze vorhandene Wassermolekül zur Konstitution gehört. Das ist nun aber der Fall. Schon ROSE bemerkte, wie schwierig das Wasser weggeht. Ich kann hinzufügen, dafs das entwässerte Salz nicht mehr Dichrochlorid ist. Daraus folgt unter Rücksicht auf das Konstitutionswasser der Roseosalze mit grofser Wahrscheinlichkeit für das Dichrokobaltchlorid die Konstitutionsformel $Co\begin{matrix} OH_2.Cl \\ NH_3.Cl \\ NH_3.NH_3.Cl \end{matrix}$. Das Triamminkobaltnitrat ist dagegen wasserfrei. Da es aber leicht in Dichrochlorid übergeht — wie unten näher auseinandergesetzt werden soll, ist dieser Übergang in

[1] A. a. O. — [2] *Unters. ammon. Kobaltverb.*, Heidelberg 1871, S. 41.

der That eine bequeme Darstellungsweise des sonst nicht leicht grösserer Menge zu erhaltenden Dichrochlorids — so muss se Konstitution eine ähnliche sein, und es liegt nahe, dasselbe das Nitratopurpureonitrat der Triamminkobaltreihe aufzufassen, a

als $\begin{matrix} NO_3 \\ CoNH_3.NO_3 \\ NH_3.NH_3.NO_2 \end{matrix}$. Direkt läfst sich dieses schwierig beweisen, d das Salz ist als solches in Wasser nicht löslich. Beim Steh oder schneller beim Erwärmen, mit Wasser geht es aber, wie manche Purpureosalze, in das entsprechende, leicht lösliche Triamn roseonitrat über, und die Lösung des letzteren scheidet auf Zus von sehr überschüssiger Salzsäure geradezu das Dichrochlorid grofsen Krystallen ab. Auch durch ein anderes Verhalten Dichrochlorids und des Triamminnitratonitrats wird man zu dersell Auffassung geführt. Ersteres nimmt beim Kochen mit Ammon 2 Mol. Ammoniak auf. Versetzt man die rot gewordene, erkalt Lösung unter Abkühlung mit konzentrierter Salzsäure, so schei sich Pentamminroseochlorid ab, das sich wie gewöhnlich beim Koc mit der Flüssigkeit in Chloropurpureochlorid verändert, und zwar dieser Übergang des Dichrochlorids so vollständig, dafs die o stehende Flüssigkeit nach dem Erkalten ganz farblos erscheint. Ammoniakaufnahme geschieht somit nach der einfachen Gleichu

$$\begin{matrix} OH_2.Cl \\ CoNH_3.Cl \\ NH_3.NH_3.Cl \end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix} OH_2.Cl \\ CoNH_3.Cl \\ NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl. \end{matrix}$$

Das Triamminnitratonitrat, auf dieselbe Weise behandelt, n selbstverständlich sogleich in Triamminroseonitrat übergehen. L teres nimmt dann ganz wie das Dichrochlorid 2 Mol. Ammoniak und die erkaltete Lösung, unter Abkühlung mit konzentrierter Salpe säure versetzt, scheidet fast jede Spur Kobalt als Pentamı roseonitrat von allen den gewöhnlichen Reaktionen dieses Salzes

Wäre Dichrokobaltchlorid nicht ein Roseosalz, sondern $\begin{matrix} NH_3.Cl \\ CoNH_3.Cl, \\ NH_3.Cl \end{matrix}$ E

und das Nitrat $\begin{matrix} NH_3.NO_3 \\ CoNH_3.NO_3 \\ NH_3.NO_3 \end{matrix}$ zusammengesetzt, so müfsten offenbar der Ammoniakaufnahme Luteosalze erwartet werden.

Nun ist es aber eine allgemeine Eigenschaft der Roseos dafs sie beim Erwärmen mit salpetrigsauren Alkalien unter geeign

Bedingungen in Xanthosalze übergehen. Da sowohl das Dichrokobaltchlorid, wie das Triamminnitratonitrat, das letztere natürlich erst nach Umbildung in Roseosalz, bei dieser Behandlung ERDMANNS salpetrigsaures Triamminkobaltoxyd liefern, müssen wir nach allen Analogien schliefsen, dafs letzteres ein Xanthosalz der Triamminreihe,

$$\begin{matrix} NO_2 \\ Co NH_3 . NO_2 \\ NH_3 . NH_3 . NO_2 \end{matrix}$$

somit ... ist. Und diese Schlufsfolgerung kann dadurch nur bestärkt werden, dafs ERDMANNS Salz bei passendem Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure, oder sogar blofs beim Stehen mit derselben geradezu in Dichrochlorid übergeht.

Hiernach will es mir scheinen, dafs auch WERNERS zweites Beispiel seine Beweiskraft verloren hat, so dafs der centrale Punkt seiner Theorie: „In den Verbindungen $M^{(NH_3)_3}_{X_3}$ zeigt überhaupt kein negativer Komplex mehr das Verhalten eines Jons" nun vollständig beispiellos dasteht. Und während die ältere Theorie die hier angedeuteten genetischen Beziehungen leicht erklärlich findet, sehe ich nicht, wie WERNERS Theorie sich mit der Thatsache vereinigen läfst, dafs in einer Verbindung $M(NH_3)_3(OH_2)Cl_3$ alle drei Chloratome als Jonen auftreten.

Aber noch einen letzten Einwand gegen die ältere Theorie führt WERNER, und zwar in sehr kategorischer Form, an: Das Kaliumdiamminkobaltnitrit von ERDMANN „vermag die BLOMSTRAND-JÖRGENSENsche Auffassung der Metallammoniaksalze in keiner Weise zu erklären, und dieselbe erscheint mir deshalb unhaltbar".

Um auch diesen Einwand zu beseitigen, mufs ich das Ergebnis einer Untersuchung anticipieren, deren Versuchsresultate unten (§ 1 und § 3, B, 8) mitgeteilt werden sollen, und mit welchen ich eben beschäftigt war, als ich WERNERS Abhandlung in die Hände bekam. Es hat sich gezeigt, dafs es, ebenso wie man zwei Reihen Dichlorotetramminsalze, die Praseo- und die Violeosalze, hat, auch zwei Reihen Dinitrotetramminsalze giebt, nämlich erstens die Croceosalze von GIBBS und zweitens die von den Tetramminroseosalzen sich direkt ergebenden Dinitrotetramminsalze, welche ich, da der Name „Flavokobaltsalze" ausgefallen ist,[1] mit diesem Namen bezeichnen möchte. Beide sind

$$(NO_2)_2 . Co . NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . X,$$

[1] Vergl. GIBBS, *Proceed. Amer. Acad.* **10**, 25; 1875.

aber in ihren Reaktionen, welche sich unten zusammengestellt finden ganz verschieden. Es lag nun nahe, zu vermuten, dafs Kaliumdiamminkobaltnitrit mit der einen oder anderen dieser zwei Salzreihen in genetischer Beziehung stände. Es könnte z. B. mit verdoppelter Formel als

$$(NO_2)_2.Co.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.NO_2.NO_2.Co:\begin{matrix}NO_2.NO_2.K\\NO_2.NO_2.K\end{matrix},$$

somit als FISCHERS Kaliumsalz, in welchem 1 Atom Kalium durch das metallähnliche Radikal der Croceo- oder der Flavosalze vertauscht war, aufgefafst werden. In diesem Falle müfsten jedoch entweder die Croceo-, oder die Flavokobaltsalze mit Natriumkobaltidnitrit, $Co.(NO_2)_6.Na_3$, und mit Kaliumdiamminkobaltnitri identische Doppelsalze liefern. Das ist aber, wie unten (§ 3, B näher gezeigt wird, nicht der Fall. Die vier zu erwartenden Doppelsalze sind alle verschieden. Aber doch steht ERDMANNS Kaliumsal mit einer der obigen Salzreihen in sehr naher Beziehung, und zwa mit den Flavosalzen. Es kann aus den letzteren dargestellt werde und geht umgekehrt selbst leicht in Flavosalz über. Allerding erhält man bei beiden Umsetzungen weder das Kaliumdiamminkobaltnitrit noch ein Flavosalz für sich. Der Vorgang scheint in beide Fällen bei dem Doppelsalze beider, welches ungemein beständig ist stehen zu bleiben. Aber aus diesem, nach beiden Weisen dargestellten Doppelsalze lassen sich sowohl Diamminkobaltnitrite, wi Flavosalze in annähernd der theoretischen Menge isolieren und durc alle Reaktionen identifizieren. Erwärmt man eine Lösung vo Kaliumdiamminkobaltnitrit auf passende Weise mit Ammoniak, s wird einfach Kaliumnitrit abgespalten und Ammoniak aufgenommen

$$2Co(NH_3)_2(NO_2)_4K + 2NH_3 = Co(NH_3)_2(NO_2)_4.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Co.(NO_2)_2 + 2KNO_2.$$

Erwärmt man umgekehrt Flavokobaltnitrat auf geeignete Weis mit Natriumnitrit und Essigsäure, so zersetzt die frei werdende sal petrige Säure einfach ein Viertel des Ammoniaks des Flavonitrat unter Aufnahme von NO_2, Stickstoffentwickelung und Bildung eber desselben Doppelsalzes:

$$2(NO_2)_2.Co.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.NO_3 + 4NaNO_2 + 2C_2H_4O_2 =$$
$$(NO_2)_2.Co\ NH_3.NH_3.NO_2.NO_2.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.CO.(NO_2)_2 + 2NaNO_3 +$$
$$2NaC_2H_3O_2 + 2N_2 + 4H_2O.$$

Hieraus folgt für ERDMANNS Kaliumsalz mit grofser Wahr scheinlichkeit die Konstitutionsformel:

$$(NO_2)_2.Co.NH_3.NH_3.NO_2.NO_2.K.$$

Es konnte etwas eigentümlich erscheinen, dafs der elektronegative Komplex $NO_2.NO_2$ eben an die zweigliedrige Ammoniakgruppe gebunden ist. So etwas kommt doch, und zwar recht häufig, sogar bei der viergliedrigen Ammoniakgruppe vor. Ich habe früher gezeigt, dafs Praseochlorid sich mit 1 Mol. Chlorwasserstoff verbindet zu der schön krystallisierenden Verbindung $Cl_2.Co.(NH_3)_4Cl$, ClH, und dafs ganz analoge, saure salpetersaure Salze sich aus allen Roseo- und Luteonitraten darstellen lassen. Mit welchem Chloratom dieser Chlorwasserstoff, und mit welcher Gruppe NO_3 diese Salpetersäure verbunden gedacht werden sollte, blieb doch unsicher. Jetzt finde ich aber, dafs sowohl Croceo-, wie Flavokobaltnitrat ebenfalls saure Salze: $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4.NO_3$, NO_3H, bilden. Und hier mufs doch aller Wahrscheinlichkeit nach NO_3H mit NO_3 (als $O.NO:\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}:NO.OH$) und nicht mit NO_2 verbunden sein. Allerdings werden alle diese sauren salz- und salpetersauren Salze durch Wasser zersetzt; dafs dies nicht bei dem Kaliumdiamminkobaltnitrit der Fall ist, hat jedoch offenbar in der grofsen Neigung der salpetrigen Säure, komplexe Salze zu bilden, seinen natürlichen Grund. Aufserdem giebt es ja ganz gewöhnliche Verbindungen, in denen die Gruppe X_2H mit einem stark elektropositiven Radikal zu einem sauren Salze verbunden ist, z. B. $NH_4.F_2H$. Obige Formel für Erdmanns Kaliumsalz ist daher an und für sich nicht unwahrscheinlich, und die genetischen Beziehungen des Salzes zu den Flavokobaltsalzen lassen sie wohl als ziemlich sicher erscheinen.

Ich mufs gestehen, dafs ich nach der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Flavokobaltnitrat erwartete, auf dieselbe Weise von den Xanthokobaltsalzen zu Triamminkobaltnitrit zu gelangen. Aber es zeigte sich hier von neuem, wie widerstandsfähig die viergliedrige Ammoniakgruppe ist. Sie blieb unversehrt, aber das einzelstehende NH_3X wurde weggenommen und durch NO_2 ersetzt. Das Resultat war Gibbs's Croceokobaltsalze, welche so aus den Xanthosalzen in annähernd theoretischer Menge und in grofser Reinheit mit leichter Mühe gewonnen werden können. Die Reaktion ist einfach:

$$\begin{array}{llcll} \;\;NO_2 & + NaNO_2 & & \;\;NO_2 & + NaCl + N_2 \\ Co NH_3.Cl & + HNO_2 & = & Co NO_2 & + 2H_2O. \\ \;\;NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl & & & \;\;NH_3.NH_3\;NH_3.NH_3.Cl & \end{array}$$

Dafs man bei der mehrstündigen Einwirkung, welche nötig ist, hauptsächlich Croceonitrat statt des Chlorids erhält, war nur zu

erwarten. Es zeigt sich aber hier wieder, was ich früher[1] für das Chloropurpureochlorid nachwies, dafs auch in den Xanthokobaltsalzen eins von den fünf Ammoniaken auf andere Weise, und zwar loser als die vier übrigen, gebunden ist.

Da ich nun, wie unten (§ 2) näher auseinandergesetzt werden soll, eine mit den Xanthokobaltsalzen isomere Salzreihe aufgefunden habe, so könnte man vermuten, dafs letztere zu den Xanthosalzen in demselben Verhältnis wie die Flavo- zu den Croceosalzen stehe, und dafs sie auf die nämliche Weise Flavosalze ergeben würde. Indessen geht jene neue Salzreihe so ungemein leicht in Xanthosalze über, dafs die experimentelle Prüfung obiger Vermutung im voraus abgeschnitten ist.

Obgleich es nach obigem nicht möglich erscheint, den Xanthosalzen $2NH_3$ zu entziehen und dadurch Nitrotriamminkobaltnitrit darzustellen, so gelingt das Umgekehrte, Bildung von Xanthosalz aus Erdmanns salpetrigsaurem Triamminkobaltoxyd, ohne Schwierigkeit. Bei geeigneter Einwirkung von Salmiak und Ammoniak entsteht aus demselben, wie unten gezeigt wird, Xanthochlorid in reichlicher Menge. Hieraus folgt aber, dafs das eine NO_2 in Erdmanns Salz anders, und zwar stärker gebunden ist, als die zwei anderen, und hierdurch erfährt diejenige Konstitutionsformel, die sich oben als die wahrscheinliche zeigte, eine willkommene Bestätigung. Mit diesem Verhalten vor Augen scheint eben keine andere möglich.

Bevor ich diese einleitenden und orientierenden Bemerkungen abschliefse, möchte ich noch ein paar Worte über die verschiedenartigen Valenzen des trivalenten Kobaltatoms hinzufügen, welche meine Theorie annimmt, unter Anderen um die Isomerie zwischen den Praseo- und Violeo-, zwischen den Croceo- und Flavo- und eventuell zwischen den roten und gelben Roseosalzen zu erklären. Werner meint, jene Annahme damit abweisen zu können, „dafs Verschiedenheiten von Valenzen ein etwas dunkler Begriff ist, weil die Valenz selbst keinen klaren Begriff darstellt." Ich könnte mich daher mit der Frage begnügen: Sind denn die Koordinationszahlen und die Kordinationsstellen klare Begriffe? Aber ich ziehe es vor, hier wie sonst, das Experiment sprechen zu lassen. In den Croceo- und Flavosalzen sind, sowohl nach Werner wie nach mir, die zwei Nitrogruppen direkt an das Kobaltatom gebunden. Behandelt man nun (§ 3 und § 4) ein Croceo- und ein Flavosalz auf dieselbe Weise

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **42**, 217.

mit konzentrierter Salzsäure, so werden in dem Croceosalz nur die eine, in dem Flavosalze aber beide Nitrogruppen durch Chlor ersetzt. In dem Croceosalz muſs daher die eine Nitrogruppe an eine andere Valenz als in den Flavosalzen gebunden sein. Da aber beide an das trivalente Kobaltatom direkt gebunden sind, muſs letzteres wenigstens eine Valenz von besonderer Beschaffenheit enthalten.

Eine Kritik des WERNERschen Systems liegt ganz auſserhalb dem Zwecke dieser Arbeit. Ich wollte nur nachweisen, daſs alle diejenigen Einwände gegen die von mir vertretene Theorie der Metallammoniakverbindungen, welche selbst ein so gewandter Theoretiker wie WERNER hervorzubringen wuſste, nicht zutreffend sind, daſs vielmehr selbst neue und mir wenigstens ganz unerwartete Resultate sich mit der älteren Theorie leicht, mit der von WERNER aufgestellten kaum vereinigen lassen. Es hat sich von neuem gezeigt, daſs geistreiche Spekulationen nicht genügen, eine Theorie der Metallammoniaksalze a priori zu konstruieren. Erst „dem unerbittlichen Versuche" wird es allmählich gelingen, über die verwickelten Verhältnisse dieser ausgedehnten Gruppe von Verbindungen Klarheit zu verbreiten.

Ich gehe jetzt zu dem experimentellen Teile dieser Untersuchung über.

§ 1. Zur Darstellung von Croceokobaltsalzen und über eine mit denselben isomere Salzreihe.

Nach GIBBS[1] scheint es ganz einfach, Croceokobaltsulfat darzustellen, und nach ERDMANN[2] ebensoleicht, Triamminkobaltnitrit zu bereiten. Beide Salze sollen fast auf dieselbe Weise erhalten werden, das Croceosulfat bei freiwilliger Oxydation einer mit Kaliumnitrit und Ammoniak versetzten Lösung von Kobaltsulfat, das Triamminkobaltnitrit bei freiwilliger Oxydation einer mit Überschuſs von Kaliumnitrit und Ammoniak versetzten Lösung von Kobaltchlorür. Aber keiner der beiden Verfasser giebt bestimmte Mengen an, und da die Oxydationsprodukte nach den angewandten relativen Mengen ganz verschieden sind, können sie nur die angegebenen Resultate erhalten haben dadurch, daſs sie immer unwillkürlich dieselben relativen Mengen eingehalten haben. Die vielfachen und vielfach variierten Versuche, welche ich nach beiden Weisen angestellt habe, will ich nicht anführen, sondern nur kurz berichten, daſs ich

---

[1] *Proceed. Amer. Acad.* **10**, 2; 1875. — [2] *Journ. pr. Chem.* **97**, 412.

nach GIBBS' Verfahren allerdings immer etwas Croceosulfat, in der Regel aber als Hauptprodukt Triamminkobaltnitrit und eine ähnliche, sehr schwer lösliche Verbindung erhalten habe, während umgekehrt ERDMANNS Weise mir nur wenig oder kein Triamminkobaltnitrit, hauptsächlich aber Xantho- und Croceonitrat ergeben hat, und zwar bei geringeren Mengen von Kaliumnitrit wesentlich Xanthonitrat, bei gröfseren fast ausschliefslich Croceonitrat. Jedoch ist die Ausbeute auch im letztgenannten Falle sehr weit von der theoretisch berechneten entfernt, denn der bei weitem gröfsere Teil des Kobalts scheidet sich in Gestalt eines grünen amorphen Niederschlages ab.

Dagegen kann ich zur Darstellung von Croceosalzen folgendes Verfahren empfehlen, welches immer leicht und sicher annähernd die berechnete Ausbeute liefert. Ich gehe hier vom Xanthokobaltchlorid aus, und da eine leichte und einfache Weise, dieses Salz aus Chloropurpureokobaltchlorid zu bereiten, weiter unten (§ 2) angegeben wird, können Croceosalze jetzt ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge erhalten werden. Zur Darstellung derselben kann man 5 g Xanthochlorid und 10 g krystallisiertes Natriumnitrit in 75 ccm heifsem Wasser lösen und die Flüssigkeit im Wasserbade unter Zusatz von 20 ccm Essigsäure von etwa 30%, welche in Anteilen, etwa jede Viertelstunde, zugefügt werden, 5 bis 6 Stunden erhitzen. Die freie salpetrige Säure entzieht einfach dem Xanthochlorid 1 Mol. Ammoniak unter Bildung von Stickstoff und Wasser (vergl. oben, S. 157). Schon die heifse Flüssigkeit beginnt nach der angegebenen Zeit chlorhaltiges Croceonitrat abzuscheiden, dessen Menge beim Erkaltenlassen sehr bedeutend zunimmt. Von diesem Salze können so etwa 4 g gewonnen werden. Einfacher jedoch fügt man zu dem noch heifsen Gemisch 50 ccm siedendes Wasser, worin sich alles löst, und dann 20 ccm Ammoniumsulfatlösung (1 : 5), worauf sofort und nach 24 Stunden fast alles Croceosalz in Gestalt des schwer löslichen, tetragonalen Sulfats auskrystallisiert. Dasselbe wird mit kaltem Wasser, dann einmal mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 4.3 g. Das Salz ist, wie folgende Analyse zeigt, rein.

0.4170 g (neben Vitriolöl getrocknet, wobei das lufttrockene in 24 Stunden nur Spuren verloren hatte) ergaben nach Kochen mit Natron Kobaltoxyduloxyd, das in 0.2424 g $CoSO_4$ umgesetzt wurde, und ein Filtrat, welches zur Bestimmung der salpetrigen Säure diente. In früheren Analysen solcher Salze ist die salpetrige Säure niemals direkt bestimmt worden. Man hat sich mit einer Bestimmung

des Gesamtstickstoffes begnügt und dieselbe bisweilen durch eine Ammoniakbestimmung suppliert; beide dieser Bestimmungen sind aber eben in diesen Verbindungen mit Schwierigkeiten verknüpft.[1] Folgende Bestimmungsweise der salpetrigen Säure hat mir immer gute Resultate geliefert: Zum Filtrat und Waschwasser vom Kobaltoxydhydrat (etwa 300 ccm) wurde etwas mehr als nötig von einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung gesetzt. Dann wurde sofort und auf einmal mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und jetzt unter Umrühren etwa 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Hierdurch erwärmt sich die Flüssigkeit so weit, dafs man sogleich mit einer Ammoniumoxalatlösung entfärben kann. Jetzt wird bis zu etwa 50—60° erwärmt und mit der Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

In der in Frage stehenden Analyse wurden 26.1 ccm einer Kaliumpermanganatlösung gebraucht, deren 100 ccm = 0.45149 g N_2O_3 entsprachen. Das Salz enthielt somit 28.26 % N_2O_3.

0.5107 (desgl.) ergaben 0.2257 g $BaSO_4$ = 15.17 % SO_3.

		Rechnung:	Gefunden:
N_2O_3	76	28.46	28.26
Co	59	22.09	22.13
$^1/_2SO_3$	40	14.98	15.17

Aus dem Croceosulfat werden das Nitrat und Chlorid leicht beim Kochen mit Wasser, der berechneten Menge Baryumsalz und ein wenig Essigsäure erhalten. Die Croceosalze, besonders das Nitrat, scheiden sich beim Erkalten des siedendheifsen Filtrats annähernd vollständig ab. Beispielsweise ergaben 2 g Sulfat 1.8 g Nitrat.

Warum es mir zu thun war, Croceosalze leicht und sicher darstellen zu können, wird aus folgendem verständlich werden.

Meinen letzten Aufsatz in *dieser Zeitschrift*[2] schlofs ich mit folgenden Worten: „Wie man aus Pentamminroseosalzen Xanthosalze darstellen kann, so liefern die Tetramminroseosalze Gibbs' Croceosalze.“ Damals hatte ich jedoch nur das Sulfat der so darstellbaren Salzreihe analysiert. Da das Salz schwer löslich war, tetragonal krystallisierte und dieselbe Zusammensetzung wie Croceosulfat hatte, fühlte ich mich berechtigt, die zwei Salze für identisch zu halten. Bei näherer Untersuchung und beim Vergleichen mit unzweifelhaften

[1] Vergl. Gibbs und Genth: Researches on the ammonia-cobalt bases 1856, 6; F. Rose: Untersuch. über ammon. Kobaltverbind., Heidelberg 1871, 49; Erdmann (Journ. pr. Chem. **97**, 398; 1866); S. M. Jörgensen (das. [2] **18**, 248).

[2] **2**, 300.

Croceosalzen zeigte es sich indessen, dafs die aus den Tetrammin roseokobaltsalzen abgeleiteten Salze allerdings isomer, aber keines wegs identisch mit den Croceosalzen von GIBBS sind. Wie di Dichlorotetramminkobaltsalze in zwei Formen, als Praseo- und al Violeosalze, auftreten, so ist dasselbe mit den Dinitrotetramminsalze der Fall. Da nun GIBBS der einen dieser Reihen den Name Croceosalze gegeben hat, so möchte ich der anderen den Name Flavosalze geben, weil Salze von der Zusammensetzung, wie die welche GIBBS s. Z. mit diesem Namen bezeichnete, kaum existenz fähig sind. Als Ausgangsglied der Darstellung der Flavokobaltsalz habe ich das

Flavokobaltnitrat, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4.NO_3$,

benutzt, welches leicht in folgender Weise erhalten wird: 10 g reine Karbonatotetramminkobaltnitrat[1] werden in einem kalten Gemisch von 100 ccm Wasser und 14 ccm verdünnter Salpetersäure (spez Gew. 1.244 bei 15°) gelöst. Zu der klaren Lösung, welche Tetrammin roseonitrat enthält, werden in Anteilen 20 g krystallisiertes Natrium nitrit gefügt. Wenn alles gelöst ist, erwärmt man einige Minute im siedenden Wasserbade, bis die Flüssigkeit tief braungelb geworden Dann wird sofort abgekühlt und zu der vollständig erkalteten Flüssig keit etwa 130 ccm derselben verdünnten Salpetersäure gefügt. Bein Umrühren scheidet sich jetzt ein etwas schmutziggelbes Salz ab gewöhnlich erstarrt das Ganze zu einem Magma von feinen Nadeln Nach einigen Stunden Stehen wird filtriert. Der Niederschlag welcher aus einem Gemenge von saurem und neutralem Flavonitra besteht, wird unter Saugen zuerst mit der genannten verdünnte Salpetersäure, dann mit Weingeist von 95%, welcher das saure Nitra in neutrales überführt, bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Ausbeute an lufttrockenem, neutralen Salz 9 bis 9.5 g. Da freie salpetrige Säure, wie unten näher gezeigt werden wird, das Salz allmählich zersetzt, ist es wichtig, bei Umbildung des Karbonatonitrats in Roseonitrat nicht einen gröfseren Überschufs an Säure zu verwenden, al angegeben. Das Salz ist sogleich sehr rein, kann jedoch aus mi einigen Tropfen Essigsäure angesäuertem, heifsem Wasser umkrystallisiert und so in dicken gelbbraunen Prismen erhalten werden Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100°. In der Wärme wird es dunkler beim Erkalten wieder heller.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 282.

0.4995 g verbrauchten zur Oxydation der salpetrigen Säure 40.8 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, deren 100 ccm = 0.13 790 g O = 0.32 751 g N_2O_3 entsprachen, hielten somit 26.73 % N_2O_3.

0.3858 g, welche in 15 Stunden bei 98° nur Spuren verloren hatten, wurden mit Salz- und Schwefelsäure zersetzt und lieferten 0.2124 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
N_2O_3	76	27.05	26.73
Co	59	21.00	20.94

Das Flavonitrat löst sich in etwa 33 Teilen kaltem Wasser, während reines Croceonitrat etwa 400 Teile kalten Wassers zur Lösung bedarf. Schon hieraus folgt, dafs die Salze nicht identisch sein können, was durch folgende Vergleichung ihrer Reaktionen nur bestärkt wird. Die Reaktionen sind für eine 2%ige Lösung von Flavonitrat und für eine kalt gesättigte (somit weit verdünntere) des Croceonitrats angegeben.

Verdünnte Salpetersäure fällt aus der Flavonitratlösung beim Stehen lange, flache, gelbbraune Nadeln des sauren Nitrats. Dieselben zeigen sich unter dem Mikroskope abgeschnitten unter einem Winkel von 60°, oder durch ein Doma von 120° begrenzt. — Das Croceonitrat liefert beim längeren Stehen ähnliche Nadeln, unter einem Winkel von 53° abgeschnitten, der durch ein Doma von 106° begrenzt. Bisweilen sind sie sehr kurz und regulären sechsseitigen Tafeln ähnlich.

Verdünnte oder konzentrierte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure fällt keine der Salzlösungen.

Ammoniumsulfat (1 : 5) fällt aus der Flavonitratlösung sehr bald einen gelben, glänzenden Niederschlag, ausschliefslich aus kleinen tetragonalen Prismen, durch eine Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt, bestehend. Das Croceonitrat liefert beim Schütteln und kurzen Stehen gelbe, diamantglänzende tetragonale Tafeln.

Kaliumbijodid fällt aus der Flavonitratlösung beim Schütteln oder Umrühren schwarze, undurchsichtige, gewöhnlich schief abgeschnittene, blanke Nadeln. Verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. — Selbst die, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte, gesättigte Lösung des Croceonitrats liefert mit Kaliumbijodid fast sogleich einen mattglänzenden, zinnoberähnlichen Niederschlag, unter dem Mikroskope kurze, rektanguläre, oder durch ein flaches Doma begrenzte, flache Nadeln zeigend, nicht selten zu ähnlichen Aggregaten wie Chloropurpureokobaltplatinchlorid parallel verwachsen.

Natriumdithionat giebt mit Flavonitratlösung bald glänzende, gelbbraune, deutliche Nadeln, unter dem Mikroskope flach, gestreift

und unter einem Winkel von etwa 60° abgeschnitten erscheinend Mit Croceonitratlösung erscheinen beim Stehen glänzende, dunkel gelbe Krystalle, unter dem Mikroskope grofse, scharf begrenzte, abe unregelmäfsig ausgebildete rhombische, oder eher monokline Formei zeigend.

Natriumgoldchlorid fällt aus der Flavonitratlösung bald einei braungelben, krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskop vielerlei Aggregate unregelmäfsig ausgebildeter und gestreifter rhom bischer Tafeln zeigend. — Aus der Croceonitratlösung erscheint sofor hellgelber, seidenglänzender Niederschlag, unter dem Mikroskope aus schliefslich flache, schief abgeschnittene, gestreifte Nadeln zeigend

Kaliumplatinchlorür scheidet aus der Flavonitratlösung bein Schütteln sofort einen gelbbraunen, deutlich krystallinischen Nieder schlag ab. Unter dem Mikroskope zeigt derselbe rhombische Tafeln von 54°, jedoch häufig verzerrt, häufig den Seiten parallel gestreift, bis weilen zu gezahnten Nadeln verwachsen. — Die Croceonitratlösung wir erst nach längerem Stehen gefällt, und zwar höchst unvollständig Der Niederschlag besteht aus rötlich-chamois gefärbten Krystall blättern, unter dem Mikroskope als ziemlich grofse, flache, unte einem Winkel von 56° abgeschnittene Nadeln erscheinend.

Natriumplatinchlorid fällt aus der Flavonitratlösung bein Schütteln fast sogleich einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag unter dem Mikroskope sehr schief abgeschnittene Nadeln zeigend. — Die kalt gesättigte Croceonitratlösung wird nicht gefällt. Die ge sättigte Lösung in lauwarmem Wasser giebt dagegen bald einei gelben, glänzenden Niederschlag, unter dem Mikroskope flache Nadeln zeigend, durch ein Doma von etwa 127° begrenzt.

Fluorsiliciumwasserstoff fällt aus der Flavonitratlösung bein Schütteln bald einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag, unte dem Mikroskope nicht selten wohlausgebildete rhombische Tafeln voi 73°, oder Zwillinge solcher, häufig aber auch nur abgerundete knotig Aggregate zeigend. — Die Croceonitratlösung wird nicht gefällt.

Kaliumchromat fällt die Flavonitratlösung zitronengelb. Unte dem Mikroskope zeigt der Niederschlag sich, aus farnkrautähnlichei Aggregaten bestehend, aus unter geraden Winkeln zusammen gewachsenen, gezahnten Nadeln gebaut. — Die Croceonitratlösun liefert beim Umrühren sofort einen zitronengelben Niederschlag, fas ausschliefslich aus scharf begrenzten, quadratischen Tafeln bestehend

Kaliumdichromat scheidet aus der Flavonitratlösung bein Schütteln bald orangegelbe, matt glänzende Blättchen aus; in lau

warmer Lösung entstehen gewöhnlich rhombische Tafeln von 79°. — Die Croceonitratlösung wird ebenfalls, besonders beim Umrühren, bald orangegelb gefällt. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag dünne Nadeln, häufig zu Kreuzen, Sternen und Rosetten verwachsen.

Ammoniumoxalat fällt die Flavonitratlösung gelbbraun krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag wohl ausgebildete schiefe Oktaeder. — Die Croceonitratlösung wird nicht gefällt.

Festes Kaliumjodid, reichlich auf einmal der Flavonitratlösung zugesetzt, bringt einen orangegelben Niederschlag hervor, unter dem Mikroskope lange Nadeln zeigend. — Die Croceolösung liefert unter denselben Umständen kleine schiefe Oktaeder.

Über das wesentlich verschiedene Verhalten der zwei Salzreihen gegen Natriumkobaltidnitrit und gegen Kaliumdiamminkobaltnitrit, sowie beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird unten (§ 3,B und § 4) berichtet werden.

Dafs sowohl die Flavo- wie die Croceosalze Tetramminsalze sind, geht aus folgendem Verhalten mit voller Sicherheit hervor. Sowohl das Flavo-, wie das Croceonitrat lösen sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, das Croceosalz sogleich mit blutroter Farbe. Nach 12 Stunden sind beide Lösungen tief violett gefärbt, und wenn man jetzt unter guter Abkühlung konzentrierte Salzsäure zutropft, bis das Aufbrausen von Chlorwasserstoff schwach wird, so scheidet sich beim Stehen glänzend grünes Praseochlorid ab, und zwar aus beiden Lösungen so vollständig, dafs die obenstehenden Flüssigkeiten nach 48 Stunden fast ungefärbt erscheinen.

Einen direkten Übergang zwischen Croceo- und Flavosalzen, oder umgekehrt habe ich nicht auffinden können. Da aber beide Salzreihen beim Erwärmen mit Salmiak und Ammoniak in Xanthosalze übergehen, und da die letzteren unter geeigneter Einwirkung von salpetriger Säure, wie oben nachgewiesen, in Croceosalze übergehen, so können die Flavosalze durch die Xanthosalze in Croceosalze übergeführt werden. Der Übergang zu Xanthosalz geschieht übrigens nicht leicht. Werden aber je 2 g von den zwei Nitraten mit 25 ccm Salmiaklösung (1:15) im Wasserbade 4 bis 5 Stunden erwärmt und ab und zu Ammoniak zugesetzt, so scheidet sich nach Erkalten und Zusatz von 2 Volumen halbverdünnter Salzsäure aus beiden Lösungen reichlich Xanthochlorid ab, welches nach Waschen mit halbverdünnter Salzsäure, Auflösen in kaltem Wasser und Wiederabscheidung mit Salzsäure rein ist und sich durch alle Reaktionen

(s. u.) identifizieren läfst. Doch ist die Umbildung auch so kein vollständige. In Ammoniak allein (ohne Salmiak) lösen sich sowoh Flavo-, wie Croceonitrat und erscheinen nach Wegkochen des Ammoniak unverändert.

Von anderen Flavokobaltsalzen habe ich die folgenden unter sucht.

Flavokobaltdinitrat, $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4 . NO_3, HNO_3$. — Es ist hauptsächlich in Gestalt dieses Salzes, dafs das Flavonitra bei seiner Darstellung mittelst verdünnter Salpetersäure abgeschiede wird. In reinem Zustande erhält man das saure Nitrat beim Auf lösen von 2 g des normalen in 80 ccm kaltem Wasser und Ver setzen der klaren Lösung mit 200 ccm konzentrierter Salpetersäur (spez. Gew. 1,4). Beim Stehen des Gemisches in kaltem Wasse scheidet sich das Dinitrat als prächtig glänzender, gelbbraune Niederschlag ab, der unter dem Mikroskope ausschliefslich Tafel durch ein Doma von 120° abgeschnitten, zeigt. Nach 12stündige Stehen wird die annähernd vollständige Fällung durch ein Bimsstein filtrum filtriert, einmal mit konzentrierter Salpetersäure gewasche und durch Durchsaugen trockener Luft getrocknet. Zersetzt sich al mählich bei 100°. Wasser und Weingeist zersetzen schnell, de letztere unter Rücklassung des normalen Salzes in matten Pseud morphosen.

0.6550 g gebrauchten zur Neutralisation (mit Silbernitrat als Indikator 3.74 ccm Natronlösung, deren 20 ccm = 0.405 g NaOH waren. Sie enthielte somit 18.3 % freie Salpetersäure (Rechnung 18.32).

Flavokobaltsulfat, $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_2 . SO_4$. — Die Lösun von 2 g Nitrat in 70 ccm kaltem Wasser wird mit 15 ccm Ammonium sulfatlösung (1:5) versetzt, worauf sich sofort ein reichlicher, etwa schmutziggelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet; mit kalten Wasser, das nur wenig löst, unter Saugen zu waschen. Ausbeut 1,65 g. Läfst sich aus heifsem, essigsaurem Wasser umkrystallisiere und wird dann als blanke, braungelbe tetragonale Prismen, durc eine Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt, erhalten. Das lufttrocken Salz verliert nichts neben Vitriolöl und nur Spuren bei 100°. Übe offener Flamme erwärmt, verpufft es schwach.

0.4179 g gebrauchten zur Oxydation der salpetrigen Säure 36.7 ccm eine Kaliumpermanganatlösung, (100 ccm = 0.32751 g N_2O_3), enthielten somit 28.76 % N_2O_3, und ergaben 0.2424 g $CoSO_4$.

0.4477 g ergaben 0.2012 g $BaSO_4$.

[1] Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] **44**, 64.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	22.09	22.08
N_2O_3	76	28.46	28.76.

Flavokobaltchromat, $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4]_2.CrO_4$. — Aus der fast gesättigten kalten Nitratlösung scheidet normales Kaliumchromat annähernd die berechnete Menge des Flavochromats als gelben, körnig krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskope als gezahnte Nadeln, häufig unter geraden Winkeln zu farnkrautähnlichen Aggregaten verwachsen, erscheinend. Das lufttrockene verliert nicht an Gewicht neben Vitriolöl.

0.4331 g lieferten 0.1230 g Co_6O_7 und 0.0616 g Cr_2O_3.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	21.28	21.58
Cr	52.5	9.47	9.76.

Flavokobaltdichromat, $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4]_2.Cr_2O_7$. — Wie das Chromat, nur mit Anwendung einer gesättigten Lösung von Kaliumdichromat erhalten. Sehr bald entsteht ein reichlicher, hell orangegelber Niederschlag, anscheinend aus ziemlich grofsen, flachen Nadeln bestehend, welche unter dem Mikroskope als aus einem Netzwerk viel dünnerer gebaut erscheinen. Diese Krystalle verändern sich jedoch beim Stehen unter der Flüssigkeit bald, nach 24 Stunden vollständig, in weit weniger voluminöse, gelbbraune, kurze, dicke, scharf ausgebildete, wahrscheinlich monokline Prismen. Ausbeute sehr annähernd die berechnete. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4545 g ergaben 0.1073 g Co_6O_7 und 0.1072 g Cr_2O_3.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	18.02	17.98
2Cr	105	16.03	16.18.

Flavokobaltplatinchlorür, $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4]_2.PtCl_4$. — Man löst 1 g Flavonitrat in 35 ccm kaltem Wasser und fällt mit 1 g Kaliumplatinchlorür, in 10 ccm Wasser gelöst. Der matt braungelbe, krystallinische Niederschlag scheidet sich sehr bald aus und wird zuerst mit einer gesättigten Lösung des Salzes, dann mit kaltem Wasser, in welch letzterem er jedoch mit gelber Farbe etwas löslich ist, schliefslich mit Weingeist von 95% gewaschen. In Weingeist von 50% ist es nicht ganz unlöslich. Ausbeute 1.15 g (Rechnung 1.39). Verliert neben Vitriolöl nur Spuren.

0.5138 g ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.3783 g AgCl und 0.2326 g Co_6O_7 + Pt, welche in 0.3344 g $CoSO_4$ + Pt umgesetzt wurden, woraus 0.1295 g Pt erhalten wurden.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	15.23	15.03
Pt	195	25.16	25.20
4Cl	142	18.32	18.21.

Flavokobaltplatinchlorid, $[(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4]_2.PtCl_6$. — \
das Platinclorür-Doppelsalz, nur mit Anwendung von 10 ccm ei
10%igen Lösung von reinem H_2PtCl_6, $6H_2O$ erhalten. Gelbbra
Nadeln. Ausbeute 1.2 g. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0.5028 g ergaben wie das Platinchlorür-Doppelsalz 0.5104 g AgCl, 0.20
Co_6O_7 + Pt, 0.2996 g $CoSO_4$ + Pt und 0.1155 g Pt.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	13.95	13.95
Pt	195	23.08	22.97
6Cl	213	25.18	25.07.

Flavokobaltgoldchlorid, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4.AuCl_4$. — \
die zwei vorhergehenden, nur mit Anwendung von 15 ccm einer Lös
von Kaliumgoldchlorid, deren 1 ccm = 0.050 g Gold entsprach. Der
sofort entstehende, bräunlichgelbe, deutlich krystallinische Niedersch
zeigt unter dem Mikroskope bisweilen wohlausgebildete, kurze, sc
abgeschnittene Prismen, gewöhnlich aber vielfache, ziemlich gro
verästelte und gezahnte Aggregate. Leichter löslich als die z
Platinsalze (in der Croceoreihe ist das Umgekehrte der Fall), se
in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich. Ausbeute 1.7 g (Re
nung 2.12). Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.5622 g lieferten nach Auflösen in warmem Wasser und einigen Tro
verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von schwefliger Säure 0.1976 g Au:
dem Filtrat wurde, nach Wegkochen der schwefligen Säure, das Kobalt mit Na
gefällt und das schwarze Kobaltoxyd in 0.1565 g $CoSO_4$ umgesetzt. Das Fi
vom Kobaltoxyd lieferte 0.5750 g AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	10.57	10.64
Au	197	35.30	35.15
4Cl	142	25.48	25.31

§ 2. Zur Darstellung von Xanthokobaltsalzen und über eine mit denselben isomere Salzreihe.

So leicht sich auch Xanthokobaltsalze bilden nach den
sprünglich von Gibbs und Genth[1] angegebenen Darstellungswe
(Einleiten der aus Stärkemehl und Salpetersäure entwickelten r
Dämpfe in ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen ode

[1] *Researches*, 48.

neutrale, saure oder ammoniakalische Lösungen von Roseo- oder Purpureokobaltsalzen) und ebenfalls nach der von GIBBS[1] später angegebenen Methode (Einwirkung von überschüfsigem Kaliumnitrit auf eine siedende, essigsaure Lösung von Chloropurpureokobaltchlorid), so liefert keine dieser Weisen auch nur entfernt die berechnete Ausbeute, und zudem bilden sich oftmals gleichzeitig andere Verbindungen, welche die Reindarstellung der Xanthosalze erheblich erschweren. Ich will daher ein Verfahren mitteilen, welches nicht nur ungemein einfach in der Ausführung ist und sehr annähernd die berechnete Ausbeute an reinem Xanthochlorid liefert (aus welchem sich dann alle anderen Xanthosalze darstellen lassen), sondern welches auch in der Beziehung Interesse darbietet, dafs sich als Übergangsglied das Chlorid einer mit den Xanthosalzen isomeren Salzreihe bildet. Ich gehe hier von dem in dem Handel vorkommenden, fast ganz reinen Chloropurpureokobaltchlorid aus. Man erwärmt 10 g desselben in einer Kochflasche über offener Flamme und unter häufigem Umschütteln mit 150 ccm Wasser und 25 ccm verdünntem (10 %) Ammoniak, bis sich alles mit tief carmoisinroter Farbe gelöst hat. Die Flüssigkeit, welche nun alles Kobalt als basisches Pentamminroseochlorid enthält, wird von einer Spur abgeschiedenem schwarzen Kobaltoxyd abfiltriert, vollständig abgekühlt und jetzt so genau wie möglich mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Dann werden in der Flüssigkeit 10 g krystallisiertes Natriumnitrit gelöst, welches weder Gasentwickelung noch Niederschlag erzeugt.

Fügt man aber jetzt etwa 10 ccm halbverdünnte Salzsäure hinzu, so scheidet sich fast alles Kobalt in Gestalt eines chamoisroten Niederschlages ab; derselbe ist feinpulverig und zeigt sich unter dem Mikroskope als aus kleinen Sternen oder gezahnten Nadeln bestehend und vollständig homogen. Nachdem das Ganze ein paar Stunden in kaltem Wasser gestanden, hat der Niederschlag sich gesetzt, er wird abfiltriert und mit kaltem Wasser, das sehr wenig löst, dann mit Weingeist unter Saugen gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt 9 bis 9,5 g. Dieses Salz mufs wie Xanthokobaltchlorid zusammengesetzt sein, denn schon beim Stehen im trockenen Glase geht es im Verlaufe einiger Wochen ohne Gewichtsveränderung geradezu in letzteres Salz über. Auch beim Erwärmen für sich oder mit Wasser verändert es sich in Xanthochlorid. Zur Darstellung dessen aus dem chamoisroten Salze erwärmt man zweck-

[1] *Proc. Amer. Acad.* 10, 21.

mäfsig 1 Teil desselben mit 10 Teilen Wasser und einigen Tropfen Ammoniak bis zum Auflösen und fügt jetzt unter Abkühlen 10 Theil konzentrierte Salzsäure hinzu, wo alles in Gestalt von Xanthochlorid ausfällt, und zwar so vollständig, dafs man nach Waschen desselben mit Weingeist unter Saugen fast genau dasselbe Gewicht Xanthochlorid erhält, welches man an chamoisrotem Salz verwendete. Von dem so dargestellten Xanthokobaltchlorid ergaben:

0.3749 g (welche bei 100° nur Spuren verloren hatten) nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.4130 g AgCl = 27.24% Chlor (Rechnung 27.20).

Und von dem aus diesem Chlorid durch Fällen mit verdünnter Salpetersäure dargestellten Xantonitrat verbrauchten

0.4673 g (neben Vitriolöl getr.) zur Oxydation der salpetrigen Säure 17.5 ccm Kaliumpermanganatlösung, (100 ccm = 0.32751 g N_2O_3) und enthielten somit 12.26% N_2O_3 (Rechnung 12.10).

Um unsere bisher ziemlich dürftigen Kenntnisse der Xanthokobaltsalze zu supplieren, teile ich die wichtigsten Reaktionen einer 2%igen (d. h. etwa gesättigten) Lösung von Xanthochlorid hier mit:

2 Volumen verdünnte Salpetersäure fällen fast vollständig. Der Niederschlag (Xanthonitrat) ist orangegelb und besteht aus kleinen, mikroskopischen Oktaedern, nicht scharf ausgebildet und oftmals vielfach verwachsen.

2 Volumen halbverdünnte Salzsäure fällen fast vollständig. Der Niederschlag ist dunkler orangegelb als der vorhergehende und zeigt unter dem Mikroskope recht scharf ausgebildete, schiefe Oktaeder.

2 Volumen halbverdünnte Bromwasserstoffsäure verhalten sich ebenso, aber die Oktaeder sind viel kleiner und gewöhnlich zu gekrümmten Nadeln und Aggregaten solcher verwachsen.

$^1/_4$ normale Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium scheidet aber sofort einen dunkelgelben Niederschlag von unter dem Mikroskope scharf ausgebildeten, schiefen Oktaedern ab.

Kaliumplatinchlorür erzeugt sogleich einen reichlichen krystallischen, chamoisgefärbten Niederschlag, aus deutlichen Nadeln bestehend, die sich unter dem Mikroskope als aus viel dünneren, federförmig verwachsenen gebaut zeigen. Die Fällung ist sicherlich ganz vollständig.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sofort reichlichen, ledergelben Niederschlag, der unter dem Mikroskope vielerlei Aggregate rhombischer Tafeln zeigt, häufig als gezahnte Nadeln gestaltet.

Wasserstoffsiliciumfluorid fällt fast sogleich glänzend krystallinisch. Bei reichlicher Flufskieselsäure ist die Fällung annähernd

vollständig. Unter dem Mikroskope grofse, rhomboidale Tafeln von 79°, jedoch sind die Seiten sehr häufig gekrümmt.

Wasserstoffgoldchlorid erzeugt beim Stehen deutliche, gelbbraune Nadeln; unter dem Mikroskope zeigen sie sich schief abgeschnitten und ziemlich dick.

Quecksilberchlorid fällt bald hellledergelbe, deutliche Nadeln. Unter dem Mikroskope erscheinen dieselben breit, schief abgeschnitten, häufig kreuzweise, oder schief farnkrautähnlich verwachsen.

Natriumdithionat giebt reichlichen, gelben Niederschlag deutlicher Nadeln.

Kaliumchromat fällt vollständig. Der zitronengelbe Niederschlag zeigt unter dem Mikroskope krummlinige, farnkrautähnliche Aggregate sehr kleiner, fast quadratischer Tafeln.

Kaliumdichromat giebt sehr bald einen reichlichen orangegelben Niederschlag. Unter dem Mikroskope zeigt derselbe zugespitzte Nadeln, gewöhnlich parallel zu vielerlei scharf gezahnten Aggregaten verwachsen.

Ammoniumoxalat fällt sehr bald und vollständig gelb und krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag rektanguläre Tafeln, häufig mit hervortretenden Diagonalen, nicht selten kreuzweise verwachsen, fast immer hohlmeifselförmig ausgekehlt.

Kaliumferrocyanid (und ein Tropfen verdünnter Ammoniak; s. u.) giebt beim Umrühren sehr bald einen schön roten, krystallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskope schief abgeschnittene, oder durch ein Doma beendigte Prismen, oftmals zu schiefen Kreuzen, oder zu Sternen verwachsen.

Kaliumbijodid erzeugt bald einen dunkel kantharidenglänzenden Niederschlag von unter dem Mikroskope scharf ausgebildeten, wenn nicht zu dick, dichroitischen Prismen.

Über das Verhalten gegen Natriumkobaltidnitrit und Kaliumdiamminkobaltnitrit siehe unten § 3, B.

Indem ich hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Platinchloriddoppelsalzes, des Ferrocyanids[1] und des Fluorsilikats auf meine Abhandlung über die Xanthorhodiumsalze[2]

[1] Bei der Darstellung dieses schönen Salzes ist es zweckmäfsig, die Flüssigkeit ganz schwach ammoniakalisch zu halten. Ein einzelner Tropfen ganz verdünnten Ammoniaks reicht gewöhnlich hin, die Bildung eines häufig gleichzeitig entstehenden, bräunlich-grauen Pulvers zu verhindern, von dem die Krystalle sonst durch Schlämmen zu befreien sind.

[2] *Journ. pr. Chem.* [2] **34**, 416, 413 (Not.), 421 (Not.)

verweise, füge ich nur noch ein paar Worte über die Xanthokob
sulfate hinzu.

Saures Xanthokobaltsulfat, $4(NO_2).Co.(NH_3)_5.SO_4,3H_2S$ — Löst man 1 g Xanthochlorid in 15 ccm verdünnter Schwefelsä und 10 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen, und versetzt n die klare Lösung mit 60 ccm Weingeist von 95%, so wird s annähernd alles Kobalt als gelber voluminöser Niederschlag gefä unter dem Mikroskope ausschliefslich als aus langen, dünnen Nad bestehend erscheinend. Der Niederschlag ist zuerst mit ein Gemenge von 1 Volumen verdünnter Schwefelsäure und 3 Volun Weingeist von 95% chlorfrei, dann mit absolutem Weingeist (rei Weingeist von 95% zersetzt schon teilweise) säurefrei zu wascl und sogleich neben Vitriolöl zu trocknen. Ausbeute 1,3 g.

0.4915 g ergaben 0.2125 g $CoSO_4$.
0.5204 g (andere Darstellung) lieferten 0.2240 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:	
4Co	236	16.41	16.45	16.38.

Normales Xanthokobaltsulfat, $NO_2.Co.(NH_3)_5.SO_4$, w leicht aus dem vorhergehenden Salze erhalten, das zu diesem Zwe nur ein paarmal mit Weingeist unter Saugen gewaschen w Dann wird es in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung $^1/_2$ Volumen Weingeist gefällt. Der Niederschlag läfst sich Weingeist von 95% sehr leicht säurefrei waschen. Er ist g pulverig und erscheint unter dem Mikroskope aus sehr kleinen, kur Prismen bestehend. Die Ausbeute ist der ursprünglich angewand Menge Xanthochlorid gleich. Das Salz reagiert neutral, ist chlor und wasserfrei und läfst sich aus 25 Teilen heifsem, schwach es saurem Wasser umkrystallisieren. So werden $^4/_5$ als gelbbrau schön krystallinisches Salz gewonnen.

Dafs das obenerwähnte chamoisrote Salz, welches ich vor Hand Nitritokobaltchlorid nennen will, von dem Xanthokob chlorid ganz verschieden ist, geht schon aus seiner Schwerlöslichl hervor. Während 1 Teil Xanthokobaltchlorid sich in etwa 50 Tei kaltem Wasser löst, bedarf 1 Teil Nitritokobaltchlorid in frisch d gestelltem Zustande etwa 200 Teile kalten Wassers zur Lösung. länger aber das Präparat gestanden hat, um so leichter löslich z es sich, bis es zuletzt von 50 Teilen kalten Wasser gelöst wird, w es nämlich vollständig in Xanthochlorid übergangen ist. Dabei w es immer mehr gelb. Die Lösung des frischen Salzes ist rötli gelb, nicht wie die des Xanthosalzes rein gelb, und liefert mit solcl

Reagentien, durch welche sie sofort gefällt wird — denn in gelöstem Zustande geht das Salz noch leichter als in trockenem in Xanthochlorid über — eigentümliche Reaktionen. So erzeugt Kaliumplatinchlorür beim Umrühren einen fast scharlachroten Niederschlag (unter dem Mikroskope zeigt derselbe sich aus rektangulären Prismen, bisweilen aus quadratischen Tafeln bestehend, gewöhnlich jedoch wenig gut ausgebildet). Wasserstoffplatinchlorid giebt sofort einen hoch-, fast scharlachroten Niederschlag (unter dem Mikroskope rhombische Tafeln von 85°, somit fast quadratisch). Kaliumdichromat liefert sehr bald einen orangefarbenen, ziemlich voluminösen Niederschlag (unter dem Mikroskope breite Blätter, wahrscheinlich eigentlich rektangulär, aber unregelmäfsig ausgebildet und verwachsen). Kaliumdiamminkobaltnitrit erzeugt einen reichlichen, körnig krystallinischen, wie Schwefelantimon gefärbten Niederschlag (unter dem Mikroskope nicht wohlausgebildete, gezahnte Nadeln). Festes Ammonniumnitrat giebt eine fast vollständige, hoch- bis scharlachrote Fällung (unter dem Mikroskope oktaederähnliche Krystalle). Dagegen fällt Fluorsiliciumwasserstoffsäure erst nach längerem Stehen, und der Niederschlag besteht aus dem leicht erkennbaren Xanthokobaltfluorsilikat. Ähnlich verhält sich die frisch bereitete Chloridlösung gegen Ammoniumoxalat und gegen Quecksilberchlorid.

Dafs das Nitritochlorid kein Roseosalz ist, was die Farbe sonst wohl andeuten könnte, geht erstens daraus hervor, dafs es wasserfrei ist, und dafs der Übergang in Xanthochlorid ohne namhafte Gewichtsveränderung vor sich geht. Aber die obenerwähnten Reaktionen sind auch nicht die der Roseosalze, und das Salz verhält sich gegen Reagentien insofern wie ein Purpureosalz, als offenbar nur die zwei Chloratome, nicht aber die Gruppe NO_2, leicht mit anderen Radikalen vertauscht werden können. Eine Isomerie, wie die zwischen den Praseo- und Violeosalzen, zwischen den Croceo- und Flavosalzen ist natürlich möglich, scheint mir aber wegen des so überaus leichten Überganges in Xanthosalz weniger wahrscheinlich. Eher wäre wohl zu vermuten, dafs das Nitritochlorid und die entsprechenden Salze die Gruppe O.NO in der Purpureostellung enthalten, während die Xanthosalze wirkliche Nitropurpureosalze darstellen. Leider läfst sich diese Vermutung kaum experimentell prüfen, eben weil die fraglichen elektronegativen Radikale zweifellos in der Purpureostellung vorhanden und deshalb den gewöhnlichen Reagentien nicht zugänglich sind.

Da das Nitritochlorid sich nicht reinigen läfst, ist es von Wichtigkeit, die obengenannten relativen Mengen bei der Darstellung zu

verwenden. Als Reinheitsprobe ist, wegen des eigentümlichen Überganges des Salzes in Xanthosalz, eine Chlorbestimmung hinreichend. Bei den genannten relativen Mengen findet man den richtigen Chlorgehalt (27.2%), wogegen ein Präparat, das mit 20 g Natriumnitrit dargestellt worden war, nur 26.3% ergab, indem es selbstverständlich ein wenig N_2O_3 statt Chlor enthielt. Umgekehrt zeigte ein Präparat, das mit nur 5 g Natriumnitrit bereitet war, einen Chlorgehalt von 28.0%, indem dasselbe einige Procente Chloropurpureochlorid enthielt.

---

§ 3. Über Verbindungen der allgemeinen Formel $\overset{III}{M}(NH_3)_3X_3$.

Die hervortretende Bedeutung in theoretischer Beziehung, welche Werner solchen Verbindungen beigelegt hat, veranlaſste mich, einige solche Salze etwas genauer zu untersuchen, um so mehr, als F. Roses Dichrokobaltchlorid und Erdmanns Triamminkobaltnitrit bisher ganz unerklärt dastehen. Indessen bedürfen und verdienen besonders die eigentlichen Triamminkobaltsalze eine gründlichere Erforschung, als ihnen im folgenden zu teil geworden, indem ich mich damit begnügen muſste, über die wichtigsten Hauptpunkte ihrer Konstitution und ihrer gegenseitigen Beziehungen einige Klarheit zu gewinnen.

A. Von zwei isomeren Verbindungen $Rh(NH_3)_3Cl_3$.

1. Luteorhodium-Rhodiumchlorid, $Rh(NH_3)_6Cl_3$, $RhCl_3$. — Selbst eine ganz verdünnte Lösung von Luteorhodiumchlorid wird sogleich und sicherlich vollständig durch wässeriges Natriumrhodiumchlorid gefällt. Der Niederschlag ist blaſsrot und selbst bei starker Vergröſserung anscheinend gänzlich amorph. Löst man aber 1 g Luteorhodiumchlorid in etwa 600 ccm halbverdünnter Salzsäure und versetzt die siedende Lösung mit einem siedendheiſsen Gemisch von 30 ccm einer Natriumrhodiumchloridlösung, welche in 1 ccm 0.015 g Rhodium enthält, mit 170 ccm halbverdünnter Salzsäure, so scheidet sich der Niederschlag zwar ebenfalls sogleich und wahrscheinlich vollständig ab; derselbe ist aber jetzt krystallinisch und zeigt sich unter dem Mikroskope als aus sehr kleinen, häufig kreuzweise verwachsenen Nadeln bestehend. Während die amorphe Fällung beim vollständigen Auswaschen durchs Filter geht, ist dies mit dem krystallinischen Niederschlag nicht der Fall. Letzterer läſst sich mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzen, ohne Chlorwasserstoff abzugeben. Selbst bei höherer Temperatur ist die Ein-

wirkung nicht stark, und hat man nicht zu lange erhitzt, so scheidet das Salz sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab.

0.4069 g (bis 100°, wo das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) ergaben 0.1610 g Rh und 0.6656 g AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
2Rh	206	39.54	39.56
6Cl	213	40.88	40.46.

2. Chloropurpureorhodium-Rhodiumchlorid, $3Cl.Rh(NH_3)_5.Cl_2, 2RhCl_3$. — 2 g reines Chloropurpureorhodiumchlorid wurden in 500 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 36 ccm obiger Lösung von Natriumrhodiumchlorid gefällt. Der Niederschlag ist blafsroth, zeigt sich unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch, kann jedoch mit kaltem Wasser gewaschen werden, ohne durchs Filtrum zu gehen. Die Fällung ist bei weitem nicht vollständig. Aus dem Filtrate kann indessen das vorhandene Chloropurpureochlorid durch konzentrierte Salzsäure abgeschieden werden. Auch dieses Doppelsalz verträgt Erhitzen im Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure, ohne Chlorwasserstoff zu entwickeln.

0.2325 g (bei 100°, wo das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) ergaben 0.0917 g Rh = 39.44%, und 0.3800 g AgCl = 40.47% Chlor (Rechnung wie bei vorhergehendem).

B. Von acht isomeren Verbindungen $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$.

GIBBS[1] hat zuerst hervorgehoben, dafs die Doppelsalze, welche Luteo-, Xantho- und Croceokobaltsalze mit Natriumkobaltidnitrit und Kaliumdiamminkobaltnitrit bilden, isomer sein müssen. Von solchen Salzen hatte SADTLER[2] schon Luteo- und Xanthokobalt-Kobaltidnitrit dargestellt, jedoch nur das erstere analysiert. GIBBS selbst stellte Luteo-, Xantho- und Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit dar. Er meint zwar, auch Xanthokobalt-Kobaltidnitrit dargestellt zu haben[3]. Da er aber dasselbe aus Nitratopurpureokobaltnitrat erhielt und angiebt, das Doppelsalz enthalte auf 2 Atome Co 4½ Mol. H_2O, während das wirkliche Xanthokobalt-Kobaltidnitrit wasserfrei ist, kam es mir wahrscheinlicher vor, dafs das von GIBBS beschriebene Salz ein Nitratopurpureosalz sei. Allerdings sagt GIBBS, dafs es die Reaktionen der Xanthosalze „distinctly" giebt, aber weder welche, noch wie er dieselben ausgeführt hat bei diesem „selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslichen" Salz. Es schien mir daher wohl

[1] *Proceed. Amer. Acad.* **10**, 11; **11**, 31. — [2] *Sill. Amer. Journ.* [2] **49**, 198.
[3] L. c. **11**, 8 u. 35.

möglich, dafs das ursprüngliche Salz ein Nitratopurpureosalz sei, das sich aber schon unter dem Einflufs der Reagentien in ein Xanthosalz verändert. So verhält sich nun eben die Sache. Fällt man eine frisch und kalt bereitete gesättigte Lösung von Nitratopurpureokobaltnitrat (wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes wandte ich 1 l derselben an) mit Natriumkobaltidnitrit (wie unten angegeben bereitet), so entsteht fast sogleich ein hochroter krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskope ausschliefslich aus kleinen, an beiden Enden geklüfteten Nadeln bestehend erscheint, und der nach untenstehenden Analysen und Reaktionen zweifellos Nitrotapurpureokobalt-Kobaltidnitrit, $[NO_3.Co.(NO_3)_5]_3.[Co(NO_2)_6]_2.2H_2O$, ist. Es wurde mit kaltem Wasser, das sehr wenig löst, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet.

0.4090 g verloren neben Vitriolöl langsam 0.0102 g und ergaben, nach Kochen mit Natron, 0.1201 g Co_6O_7 und ein Filtrat, das zur Oxydation 32.8 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, (100 ccm = 0.43 106 g N_2O_3), gebrauchte.

		Rechnung:	Gefunden:	Gibbs fand:
5 Co	295	22.28	22.32	22.38
$6 N_2O_3$	456	34.45	34.57	
30 N	420	31.72		31.87
$2 H_2O$	36	2.68	2.49	

Hier ist es recht deutlich, wie unvollständig Analysen solcher Salze sind, wenn die salpetrige Säure nicht bestimmt wurde. Denn die Bestimmungen von Gibbs entsprechen völlig meiner Formel, während die Formel von Gibbs 43.15% N_2O_3 erfordert. Zudem läfst es sich sehr hübsch in einem Versuche nachweisen, sowohl dafs das Salz ein Kobaltidnitrit, wie dafs es ein Nitratopurpureosalz ist. Wird es nämlich mit einer Thalliumsulfatlösung geschüttelt, so wird es schön scharlachrot unter Bildung von unlöslichem Thalliumkobaltidnitrit, eine Reaktion auf Kobaltidnitrite, welche wir Gibbs verdanken, aber das Filtrat enthält nun Nitratopurpureokobaltsulfat, welches, da Thallium ein sehr leicht lösliches Dithionat bildet, hier sogleich durch Zusatz von Natriumdithionat nachgewiesen wird, wodurch fast jede Spur Kobalt in Gestalt von dem sehr charakteristischen Nitratopurpureodithionat[1] gefällt wird. Erwärmt man dagegen das ursprüngliche Salz mit Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, so löst es sich leicht, geht aber gleichzeitig in Xanthosalz über. Nach Abkühlen fällt nun Salzsäure Xanthochlorid, das nach gehöriger Reinigung durch alle Reaktionen nachgewiesen werden kann (z. B. $(NH_4)_2C_2O_4$, K_2PtCl_4, H_2SiF_6, K_4FeCy_6 u. s. w.).

[1] Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] **28**, 243.

Von Xantho- und Croceokobaltsalzen gelang es GIBBS nicht, Kobaltidnitrite darzustellen, weil es kaum möglich ist, Natriumkobaltidnitrit ohne Überschufs von Natriumnitrit darzustellen, und doch ist dies nach GIBBS unumgänglich notwendig, weil die neugebildeten Doppelsalze durch Natriumnitrit sehr leicht zersetzt werden. Ich mufs gestehen, dafs ich diese Schwierigkeit gar nicht empfunden habe. Die Lösung von Natriumkobaltidnitrit, mit welcher ich gearbeitet habe, wurde ganz einfach aus säurefreiem Kobaltchlorid und krystallisiertem Natriumnitrit nach folgender Gleichung bereitet:
$CoCl_2 + 7NaNO_2 + 2C_2H_4O_2 = Co(NO_2)_6Na_3 + 2NaCl + 2NaC_2H_3O_2 + H_2O + NO$
und in einer solchen Konzentration, dafs 100 ccm 1.7 g Kobalt enthielten. Das Stickoxyd entweicht bei starkem Umrühren. In der Regel wurde die Lösung in frisch bereitetem Zustande verwendet; sie zersetzt sich übrigens nicht leicht und ist wenigstens noch nach mehreren Wochen verwendbar.

Mein Zweck bei der Darstellung folgender acht Doppelsalze war, wie schon in der Einleitung bemerkt, dieselben mit ERDMANNS Triamminkobaltnitrit zu vergleichen. Daher habe ich den Eigenschaften der Salze viel Aufmerksamkeit widmen und besonders durch bestimmt angegebene Reaktionen die einzelnen Bestandteile dieser einander so ähnlichen Salze nachweisen müssen.

1. Luteokobalt-Kobaltidnitrit, $Co(NH_3)_6 . (NO_2)_6Co$. — Zur Darstellung wurde eine Lösung von 2 g Luteochlorid in 500 ccm kaltem Wasser mit 30 ccm der genannten Lösung von $Co(NO_2)_6Na_3$ gefällt. Hierbei wird sicherlich alles Luteosalz als gelber pulveriger Niederschlag abgeschieden. Unter dem Mikroskope zeigt er ganz kleine, farnkrautähnliche Aggregate, häufig zu Kreuzen, Sternen u. a. verwachsen. Mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Fast ganz unlöslich in kaltem Wasser.

0.4444 g ergaben 0.2770 g $CoSO_4$ und gebrauchte 45.4 ccm Kaliumpermanganatlösung, deren 100 ccm = 0.45 149 g N_2O_3 waren.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	23.79	23.73
$3N_2O_3$	228	45.97	46.00

Das trockene Salz wird, mit Thalliumsulfat geschüttelt, beim Stehen scharlachrot (von $Co(NO_2)_6Tl_3$). Wird es mit kalter, halb verdünnter Salzsäure hingestellt, so entwickelt sich salpetrige Säure, und es geht Kobalt in die Lösung. Der gelbe Rückstand ist Luteochlorid, der, mit halb verdünnter Salzsäure und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, nach Auflösen in

kaltem Wasser die gewöhnlichen Luteosalzreaktionen (mit $Na_4P_2O_7$; $Na_2HPO_4 + NaOH$; HNO_3; K_3FeCy_6; $H_2PtCl_6 + H_2SO_4$ u. s. w.) giebt.

2. Xanthokobalt-Kobaltidnitrit, $[NO_2 . Co(NH_3)_5]_3 . Co(NO_2)_6]_2$. Aus der Lösung von 2 g Xanthochlorid in 100 ccm kaltem Wasser scheiden 20 ccm obiger Lösung von $Co(No_2)_6Na_3$ fast sogleich einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag ab. Unter dem Mikroskope schief abgeschnittene Nadeln, häufig hohlmeifselförmig ausgekehlt, oder zu geklüfteten Zwillingen parallel verwachsen. Letztere sind nicht selten wieder zu Kreuzen und Sternen verwachsen. Wird wie das Luteosalz gewaschen, ist aber nicht so schwer löslich. Das lufttrockene verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren.

0.4234 g (neben Vitriolöl getrocknet) ergaben 0.1306 g Co_6O_7 = 23.44 % Co (Rechnung 23.79) und verbrauchten 42.7 ccm obiger Chamäleonlösung (= 45.54 % N_2O_3; Rechnung 45.97).

Mit Thalliumsulfat wird das Salz scharlachrot. Wie das Luteosalz mit halbverdünnter Salzsäure behandelt, liefert es reines Xanthochlorid, durch die Reaktionen mit $(NH_4)_2C_2O_4$, HNO_3, HCl, H_2SiF_6, K_2PtCl_4 und K_4FeCy_6 als solches nachgewiesen.

3. Croceokobalt-Kobaltidnitrit, $[(NO_2)_2 . Co.(NH_3)_4]_3 . (NO_2)_6Co$. — Aus der Lösung von 1 g Croceochlorid in 100 ccm lauwarmem Wasser scheiden 5 ccm obiger Lösung von $Co(NO_2)_6Na_3$ beim Erkalten und Umrühren bald einen reichlichen, orangeroten, glänzend krystallinischen Niederschlag aus. Wie die vorhergehenden zu waschen. Unter dem Mikroskope zeigt er rhombische Tafeln von annähernd 60°, fast regelmäfsige sechsseitige Tafeln und Prismen mit verschiedenen Kombinationen. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4460 g ergaben 0.1406 g Co_6O_7 (23.83 % Co, Rechnung 23.73) und verbrauchten 44.7 ccm obiger Chamäleonlösung = 45.3 % N_2O_3 (Rechnung 45.97).

Wird mit Thalliumsulfat sehr bald scharlachrot. Schon die kaltwässerige Lösung des Doppelsalzes giebt mit Kaliumbijodid sehr bald das rote Croceoperjodid in dessen gewöhnlichen Formen und mit Natriumgoldchlorid ebenfalls sehr bald hellgelbe, glänzende, schief abgeschnittene Nadeln. Die Lösung in lauwarmem Wasser giebt mit Kaliumchromat beim Umrühren einen gelben Niederschlag von tetragonalen Tafeln und Pyramiden.

4. Flavokobalt-Kobaltidnitrit, $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_3 . (NO_2)_6 . Co, 2H_2O$. — In einer Lösung von 2 g Flavonitrat in 80 ccm kaltem Wasser bringen 10 ccm obiger Lösung von $Co(NO_2)_6Na_3$ sogleich oder beim kürzeren Stehen keinen Niederschlag hervor. Aber Umrühren mit dem Glasstabe erzeugt so reichlich, dafs die

Flüssigkeit fast erstarrt, einen prachtvollen, goldfarbenen und goldglänzenden, blättrig krystallinischen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskope als aus grofsen, scharf begrenzten rhombischen Tafeln von 112° oder 56° bestehend zeigt. Wird unter Saugen mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Verliert neben Vitriolöl 2 Mol. Wasser.

0.4398 g (lufttrocken) verloren neben Vitriolöl 0.0169 g, ergaben 0.1338 g Co_6O_7 und verbrauchten 42.8 ccm obiger Chamäleonlösung.

0.4115 g (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0.0150 g und lieferten 0.2472 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:	
4Co	236	22.96	23.12	22.87
$6N_2O_3$	456	44.36	43.94	—
$2H_2O$	36	3.50	3.62	3.65

Wird mit Thalliumsulfat bald scharlachrot. Die Lösung des Doppelsalzes in lauwarmem Wasser liefert mit K_2PtCl_4, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ die unter Flavosalze (S. 164) beschriebenen Reaktionen mit voller Sicherheit.

5. Luteokobalt-Diamminkobaltnitrit, $Co(NH_3)_6[(NO_2)_2(NH_3)_2.Co(NO_2)_2]_3$. — 0.5 g Luteochlorid, in 100 ccm siedendem Wasser gelöst, liefert mit 2 g Kalium-Diamminkobaltnitrit, in derselben Menge fast siedenden Wassers gelöst, fast sogleich dieses Doppelsalz als orangegelben, körnig krystallinischen Niederschlag. Derselbe zeigt unter dem Mikroskope kleine gezahnte Nadeln, anscheinend aus ineinandergeschobenen Oktaedern bestehend und nicht selten kreuzweise verwachsen. In kaltem Wasser fast unlöslich, selbst in kochendem schwer löslich. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0.6035 g ergaben 0.1859 g Co_6O_7 (= 23.39% Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 61.0 ccm obiger Chamäleonlösung (= 45.64% N_2O_3: Rechnung 45.97).

Wird das Salz mit einer warmen, starken Ammoniumnitratlösung geschüttelt, so hält das Filtrat so viel Ammonium-Diamminkobaltnitrit, dafs es mit Sicherheit das charakteristische Silbersalz abscheidet. — Wird es mit halbverdünnter Salzsäure stehen gelassen, so zersetzt sich allmählich der Säurerest $(NO_2)_2.(NH_3)_2.Co(NO_2)_2$, unter Rotfärbung der Flüssigkeit und Geruch nach salpetriger Säure. Wird die rote Flüssigkeit durch frische, halb verdünnte Salzsäure ersetzt und dieses einigemal etwa je zwei Stunden wiederholt, so bleibt schliefslich ein Rückstand von Luteochlorid, welcher, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, eine wässerige Lösung giebt, welche mit $Na_4P_2O_7$, $Na_2HPO_4 + NaOH$, H_2PtCl_6 + verdünnter H_2SO_4, K_3FeCy_6 die gewöhnlichen Luteosalzreaktionen

liefert. Da der Luteorest im Salze nicht einmal 1/6 vom Gewichte des Salzes beträgt, so dürfen zu diesem Versuche nicht allzu geringe Mengen des Salzes genommen werden.

6. Xanthokobalt-Diamminkobaltnitrit, $[NO_2.Co(NH_3)_5].[(NO_2)_2(NH_3)_2Co(NO_2)_2]_2$. — Zu einer Lösung von 2 g Kalium-Diamminkobaltnitrit in 100 ccm lauwarmem Wasser wird 1 g Xanthochlorid, in 50 ccm kaltem Wasser gelöst, gesetzt. Das Doppelsalz scheidet sich allmählich als körnig krystallinischer, orangegelber Niederschlag aus, unter dem Mikroskope ziemlich grofse Oktaeder zeigend, welche bisweilen zu grob gezahnten Nadeln verwachsen sind, bisweilen sich zu quadratischen Tafeln mit stark hervortretenden Diagonalen zusammenziehen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4793 g ergaben 0.1503 g Co_6O_7 (= 23.83 % Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 49.2 ccm obiger Chamäleonlösung (= 46.34 % N_2O_3; Rechnung 45.97).

Mit Ammoniumnitrat wie das Luteosalz behandelt, giebt es mit Silbernitrat Erdmanns Silbersalz. Mit halb verdünnter Salzsäure erhält man weit leichter als bei dem Luteosalz einen gelben Rückstand, der aus Xanthochlorid besteht, und, wie das ähnlich dargestellte Luteochlorid gereinigt, die gewöhnlichen Reaktionen der Xanthosalze mit K_2PtCl_4, H_2SiF_6, $(NH_4)_2C_2O_4$ und K_4FeCy_6 lieferte.

7. Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4.(NO_2)_2(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2$. — Wird sogleich als orangegelber krystallinischer Niederschlag aus einer heifsen verdünnten Croceochloridlösung mit einer verdünnten Lösung von Kalium-Diamminkobaltnitrit abgeschieden. Zeigt unter dem Mikroskope kurze, gewöhnlich an beiden Enden zerklüftete Nadeln. Fast ganz unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4358 g lieferten 0.1377 g Co_6O_7 (= 24.01 % Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 44.4 ccm obiger Chamäleonlösung (= 46.00 % N_2O_3; Rechnung 45.97).

Die Lösung des Salzes in lauwarmem Wasser liefert mit KJ_2 das gewöhnliche rote Perjodid, hier jedoch wegen der grofsen Verdünnung ausschliefslich in kurzen isolierten Prismen. Aber weder mit $KAuCl_4$, noch mit K_2CrO_4 können hier sichere Reaktionen erhalten werden, weil das Salz so schwer löslich ist, dafs es beim Erkalten unverändert auskrystallisiert. Um den Croceorest im Salze sicher nachweisen zu können, habe ich daher ein ähnliches Verfahren eingeschlagen, wie bei den entsprechenden Luteo- und Xanthosalzen, nur mit Anwendung verdünnter Salpetersäure statt Salzsäure. Beim

Stehenlassen des Salzes unter verdünnter Salpetersäure zersetzt sich nämlich der Diamminkobaltnitritrest allmählich, indem die Flüssigkeit rotbraun wird und nach salpetriger Säure riecht, während der Croceorest in Croceokobaltdinitrat übergeht, das in verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist. Man kann den Übergang verfolgen, wenn man mit einigen Stunden Zwischenraum die obenstehende Flüssigkeit durch reine Säure ersetzt und dabei eine Probe des Salzes herausnimmt. Unter dem Mikroskope zeigt dieselbe dann die gelben zerklüfteten Nadeln, mit immer mehr rötlicheren sechsseitigen Tafeln oder Oktaedern des Croceodinitrats vermischt. Nach 24 Stunden ist alles in letzteres übergegangen. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand unter Saugen zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist von 70—80% säurefrei gewaschen, wobei das Dinitrat in normales Croceonitrat übergeht. Letzteres, an der Luft getrocknet, liefert eine wässerige Lösung, die mit KJ_2, $KAuCl_4$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2CrO_4 nun die gewöhnlichen Croceosalzreaktionen giebt. Selbst die verdünnte Lösung erzeugt mit Kaliumdiamminkobaltnitrit sehr bald das ursprüngliche Salz in den gewöhnlichen zerklüfteten Nadeln.

8. Flavokobalt-Diamminkobaltnitrat, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4.(NO_2)_2(NH_3)_2Co.(NO_2)_2$. Aus Lösungen von Flavokobaltnitrat fällen solche von Ammonium- oder Kalium-Diamminkobaltnitrit das Doppelsalz als gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag, mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. Selbst eine halbprozentige Lösung von Flavonitrat wird nach kurzer Zeit gefällt. Aber während alle die vorhergehenden Doppelsalze in der einen oder anderen besonders charakteristischen Krystallform auftraten, ist dieses Salz in dieser Beziehung ein wahrer Proteus, der selbst unter wenig abweichenden Bedingungen höchst verschiedene Gestalten zeigt. Beispielsweise will ich nur anführen, dafs eine 2%ige Lösung von Flavonitrat mit einer 4%igen von Ammonium-Diamminkobaltnitrat einen matten, hellbraungelben, körnig krystallinischen Niederschlag giebt, der unter dem Mikroskope bisweilen Warzen feiner Nadeln, bisweilen ziemlich undeutliche Aggregate rhombischer Tafeln zeigt; bisweilen sind letztere deutlicher und von einem Winkel von etwa 64°. In einer 1%igen Lösung von Flavonitrat erscheint der Niederschlag langsamer, ist glänzender und zeigt fast ausschliefslich die genannten Tafeln, doch sind dieselben selten gut ausgebildet und die Messungen nur annähernd. Aber schon in einer ²/₃%igen Lösung des Nitrats zeigen sich andere Formen,

wesentlich rektanguläre Tafeln mit allen vier Ecken fast unter 45° abgeschnitten. Aus einer $^1/_2$ %igen Lösung sind die Tafeln fast quadratisch, doch sind die Ecken unter etwa 45° schwach abgeschnitten. Aus einer heifsen, 2%igen Lösung des Nitrats, mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure und derselben Lösung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit versetzt, bildeten sich wieder andere Formen, zum Teil allerdings rechtwinkelige, aber schlecht ausgebildete Tafeln, zum Teil aber auch und häufig lange, gegliederte Nadeln, nicht selten gekrümmt und zu besenförmigen Aggregaten von wenigen Strahlen verwachsen. Ohne Essigsäure entstehen fast ausschliefslich die letzten, zugleich aber rhombische Tafeln von 64°. Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei Anwendung von Kaliumdiamminkobaltnitrit. Das lufttrockene Salz verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl.

0.4318 g ergaben 0.1363 g Co_6O_7 (= 24.03% Co; Rechnung 23.79) und verbrauchten 43.5 ccm obiger Kaliumpermanganatlösung (= 45.50% N_2O_3; Rechnung 45.97).

0.4100 g (einer anderen Darstellung) ergaben 0.2572 g $CoSO_4$ (= 23.88% Co) und gebrauchten 41.4 ccm derselben Chamäleonlösung (= 45.59% N_2O_3).

Werden 0.2 g des Salzes in 25 ccm warmem Wasser und 1 Tropfen verdünnter Essigsäure gelöst, so bleibt die Flüssigkeit klar, selbst nach vollständigem Erkalten, und giebt nun mit Silbernitrat beim Stehen einen nicht geringen Niederschlag von Silber-Diamminkobaltnitrit in den allerdings ziemlich variierenden, aber recht charakteristischen Formen dieses Salzes. Wird das Flavokobaltdoppelsalz genau wie die vorhergehende Verbindung mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so geht es weit schneller als jene in saures Flavonitrat über, welches, nach Waschen mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Weingeist (der in neutrales Nitrat verwandelt) und Trocknen an der Luft, sich in etwa 40 Teilen Wasser löst und nun mit KJ_2, K_2PtCl_4, H_2SiF_6 und $Co(NO_2)_6Na_3$ die Reaktionen des Flavonitrats mit aller Schärfe liefert.

Dieses Doppelsalz hat ein besonderes Interesse dadurch, dafs es aus Diamminkobaltnitrit ohne Mitwirkung von Flavosalzen und ebenfalls aus Flavosalzen ohne Mitwirkung von Diamminkobaltnitriten gebildet werden kann, was die nahe genetische Beziehung zwischen diesen zwei Salzreihen recht klarlegt.

a) Versetzt man 2 g Ammonium- oder Kaliumdiamminkobaltnitrit mit 1 ccm 20%igen Ammoniaks, erhitzt bis gegen Kochen und übersättigt jetzt die Flüssigkeit schwach mit Essigsäure, so

scheiden sich bei freiwilligem Abkühlen ziemlich grofse, gelbbraune Blätter aus, welche unter dem Mikroskope als recht wohl ausgebildete, längliche, sechsseitige Tafeln erscheinen, von einer rhombischen Tafel von 64° und 116° abgeleitet. Nach vollständigem Abkühlen wird der Niederschlag unter Saugen mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 1.3 bis 1.45 g. Nach der Gleichung:

$$2(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.(NO_2)_2.NH_4 + 2NH_3 = (NO_2)_2.Co(NH_3)_2(NO_2)_2.(NH_3)_4.Co.(NO_2)_2 + 2NH_4NO_2$$

berechnen sich 1.68 g.

0.4895 g (neben Vitriolöl getrocknet, wobei das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) ergaben 0.1552 g Co_6O_7 (= 24.09 % Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 49.4 ccm obiger Chamäleonlösung = 45.5% N_2O_3 (Rechnung 45.94).

0.3949 g (desgl., aus einer anderen Darstellung) ergaben nach Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, Eindampfen und Glühen 0.2476 g $CoSO_4$ (= 23.86 % Co).

Auch in der Kälte scheidet Ammoniak aus derselben Lösung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit einen glänzend krystallinischen, braungelben Niederschlag ab, unter dem Mikroskope als aus sehr dünnen unregelmäfsigen Blättchen bestehend erscheinend, häufig zu schief kreuzförmigen Aggregaten verwachsen. Bei längerem Stehen scheiden sich in reichlicher Menge sehr lange, gezahnte Nadeln ab. Doch ist die Fällung selbst beim langen Stehen nicht so vollständig wie in der Hitze. 2 g Ammoniumsalz lieferten nur 1.1 g Salz. Die in der Kälte so gebildeten, langen Nadeln bestehen nicht aus Flavo-, sondern aus Xanthokobalt-Diamminkobaltnitrit, nach folgender Gleichung entstanden:

$$3\begin{array}{l} \quad NO_2 \\ CoNO_2 \\ \quad (NH_3)_2(NO_2)_2.NH_4 \end{array} + 3NH_3 = 3NH_4.NO_2 + \begin{array}{l} \quad\;\; NO_2 \\ CoNH_3.(NO_2)_2.(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2. \\ \quad\;\; (NH_3)_4(NO_2)_2.(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2 \end{array}$$

Denn werden sie mit Salzsäure nach S. 179 behandelt (was das Flavokobaltdiamminkobaltnitrit vollständig zersetzt), so liefern sie Xanthokobaltchlorid, das nach gehöriger Reinigung mit voller Sicherheit durch die Reaktionen mit K_2PtCl_4, H_2SiF_6, $(NH_4)_2C_2O_4$ und K_4FeCy_6 identifiziert wurde.

b) Werden 2 g Flavokobaltnitrat mit 2 g krystallisiertem Natriumnitrit und 25 ccm Wasser, unter zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essigsäure, etwa ¼ Stunde in siedendem Wasserbade erhitzt, so fällt beim schnellen Abkühlen unter Umrühren ein krystallinisches braungelbes Salz in reichlicher Menge nieder,

das, mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, 1.25 g wiegt. Nach der Gleichung:

$$2(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4.NO_3 + 4NaNO_2 + 2C_2H_4O_2 = 2NaNO_3 + 2NaC_2H_3O_2 + 2N_2 + 4H_2O + (NO_2)_2.Co.(NH_3)_4.(NO_2)_2.(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2$$

berechnen sich 1.77 g. Bei langsamem Erkalten werden teils Aggregate erhalten, denen ganz ähnlich, welche durch Fällung einer 2%igen Lösung von Flavonitrat mittelst Ammoniumdiamminkobaltnitrits entstehen (S. 181), teils rhombische Tafeln, unter einem Winkel von etwa 65° abgeschnitten, teils annähernd regelmäſsige sechsseitige Tafeln. Bei einige Stunden langem Erwärmen scheint die Wirkung weiter zu gehen, sicherlich unter Bildung von Natrium-Diamminkobaltnitrit; wenigstens giebt die so erhaltene Lösung, selbst stark verdünnt, mit Silbernitrat sogleich das entsprechende Silbersalz.

0.4205 g des Doppelsalzes (welches neben Vitriolöl nichts an Gewicht verloren hatten) ergaben 0.2641 g $CoSO_4$ (= 23.91% Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 42.8 ccm obiger Chamäleonlösung, enthielten somit 45.95% N_2O_3 (Rechnung 45.97).

Daſs die nach a und b dargestellten Salze in der That Flavokobalt-Diamminkobaltnitrit sind, dafür sind die angeführten quantitativen Bestimmungen selbstverständlich kein Beweis. Aber durch kalte, verdünnte Salpetersäure werden beide auf die S. 181 erwähnte Weise zersetzt unter Bildung von Flavokobaltdinitrat, das beim Waschen mit Weingeist in das normale Nitrat übergeht, und letzteres, so dargestelltes und lufttrockenes Salz ergiebt bei beiden Doppelsalzen eine wässerige Lösung, die mit KJ_2 blanke, schwarze Nadeln abscheidet, mit K_2PtCl_4 rhombische Tafeln von 54°, mit H_2SiF_6 rhombische Tafeln von 73°, mit $K_2Cr_2O_7$ rhombische Tafeln von 79° und mit $Co(NO_2)_6Na_3$ rhombische Tafeln von 112° liefert. Ebenso liefern beide Doppelsalze, wenn sie auf die S. 182 angegebene Weise behandelt werden, ERDMANNS Silbersalz in dessen charakteristischen Gestalten. Daſs weder das Flavonitrat noch das Silber-Diamminkobaltnitrit hier in den berechneten Mengen erhalten werden kann, besonders nicht das erstere, welches teilweise durch die bei der Zersetzung des Diamminkobaltnitritrestes entstehende salpetrige Säure zersetzt wird, ist einleuchtend. Aber es läſst sich doch etwa 60% der berechneten Menge Flavonitrats und 80% der berechneten Menge Silber-Diamminkobaltnitrits gewinnen.

C. Über einige Triamminkobaltsalze.

In meiner Abhandlung von den Nitratopurpureokobaltsalzen[1] habe ich bemerkt, dafs eine ammoniakalische, mit Ammoniumnitrat versetzte Lösung von Kobaltnitrat durch Oxydation mit Luft mir zwei neue Kobaltammoniaksalze geliefert hatte, welche eingehender Untersuchung bedarfen, während ich bei diesem Prozefs nur etwa $^1/_3$ des Kobalts in Gestalt von Nitratopurpureonitrat erhalten konnte. Es hat sich nun später gezeigt, dafs das eine jener Kobaltammoniaksalze das Nitrat der Reihe Salze darstellt, welche Maquenne[2] zuerst beschrieben hat, und welche Vortmann[3] später Anhydrooxykobaltiaksalze genannt hat (dieses Nitrat bildet schwarzgrüne bis schwarze, lange, stark dichroitische Nadeln), während das andere, welches in tief karmoisinroten Nadeln auftritt, wasserfreies Triamminkobaltnitrat oder, aus den in der Einleitung (s. o. S. 154) angeführten Gründen, aller Wahrscheinlichkeit nach Nitratotriamminkobaltnitrat ist. Da letzteres Salz der Ausgangspunkt meiner Darstellung von F. Roses Dichrokobaltchlorid war, will ich die Darstellungsweise ausführlich angeben, um so mehr, als dieselbe auch eine vorzügliche Ausbeute von Anhydrooxykobaltiaknitrat liefert.

Man löst 50 g Kobaltkarbonat (etwa 44% Kobalt haltend) in der eben nötigen Menge verdünnter Salpetersäure und versetzt die Flüssigkeit mit 200 g Ammoniumnitrat. Zu dem Filtrat (etwa 400 ccm) fügt man 600 ccm 20%iges Ammoniakwasser und saugt jetzt, ohne Rücksicht auf das sich gewöhnlich ausscheidende Kobaltoammoniaknitrat, einen kräftigen Luftstrom durch das Ganze, bis nach 36 bis 48 Stunden die Flüssigkeit nicht mehr sehr stark nach Ammoniak riecht. Die schwarze Flüssigkeit wird nun zugleich mit den noch vorhandenen Krystallen von Fremys Oxykobaltiaknitrat in eine Schale gebracht und in starken Zug hingestellt, bis nach 5 bis 6 Tagen der Ammoniakgeruch fast völlig verschwunden ist und das Ganze einen dicken Brei bildet, dessen grünschwarzes aufgeschlämmtes Salz fast ausschliefslich aus Anhydrooxykobaltiaknitrat besteht. Man versetzt nun mit einem Gemenge von 1 Volumen konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.39) und 2 Volumen Wasser und bringt damit das Salz auf das Filtrum. Wenn alles auf das Filtrum gebracht worden, wird mit kaltem, salpetersauren Wasser (20 ccm verdünnter Salpetersäure + 11 Wasser) gewaschen, worin das Anhydrooxykobaltiak-

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 228; 1880. — [2] *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 206; 1883.
[3] *Sitzungsber. d. Wien. Akad.* 2. Abt. **91**, 1142; 1885.

nitrat unlöslich ist (während es von reinem Wasser zersetzt wird), bis das Filtrat vollständig farblos erscheint.

Das Salz auf dem Filtrum wird jetzt in heifsem, salpetersauren Wasser (von derselben Stärke), dessen Temperatur 70 bis 75° nicht überschreiten darf, gelöst. Aus den Filtraten scheidet sich beim Erkalten und Stehen das Salz in gröfseren, fast schwarzen glänzenden Nadeln ab, mit kaltem salpetersauren Wasser, dann säurefrei mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Ausbeute von Anhydrooxynitrat etwa 36 g.

Die tiefroten Filtrate von dem rohen Anhydrooxynitrat werden auf dem Wasserbade bis auf etwa 700 ccm eingedampft, wodurch gewifs alles als Roseokobaltnitrat vorhandene Kobalt in Nitratopurpureonitrat übergeht. Nach Erkalten wird letzteres abfiltriert und mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,39 spez. Gew. + 2 Vol. Wasser) gewaschen, bis das Filtrat farblos erscheint. Nach Waschen mit kaltem Wasser, wobei sich eine verhältnismäfsig geringe Menge einer Verunreinigung mit kirschroter Farbe löst, bis das Waschwasser durch das gleiche Volumen verdünnter Salpetersäure fast ganz vollständig gefällt wird, und dann mit Weingeist, werden etwa 30 g rohes Nitratopurpureokobaltnitrat erhalten.

Die tief violetten Filtrate von dem rohen Nitratopurpureonitrat werden auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene verdampft und der Rückstand mit kalter verdünnter Salpetersäure ausgezogen, bis man annehmen kann, dafs fast alles Ammoninmnitrat entfernt worden ist. Hierbei bleibt Triamminkobaltnitrat zurück als schönes rotvioletttes Krystallpulver, das unter dem Mikroskope ausschliefslich als fast immer gerade abgeschnittene Prismen erscheint. Es wird unter Saugen mit Weingeist von 95 % säurefrei gewaschen und ist dann chemisch rein. Ausbeute etwa 22 g. Aus der noch stark gefärbten Mutterlauge läfst sich beim Eindampfen noch etwas, doch weniger reines Salz gewinnen. Das lufttrockene, reine Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100°.

0.4710 g ergaben 0.2441 g $CoSO_4$, welche nach Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure und weiterem Glühen nicht das Gewicht änderten.

0.4807 g lieferten nach Kochen mit reinem Barythydrat in der Platinschale u. s. w. eine Lösung von Baryumnitrat, welche 0.5644 g $BaSO_4$ lieferte.

Rechnung für $Co(NH_3)_3(NO_3)_3$:			Gefunden:
Co	59	19.93	19.72
$3NH_3$	51	17.23	
$3NO_3$	186	62.84	62.48
	296	100.00	

Das Salz ist als solches in kaltem Wasser nicht löslich, aber beim Erwärmen mit Wasser, oder schon bei mehrstündigem Stehen mit kaltem Wasser geht es in ein wasserhaltiges, leicht lösliches Salz über. Die Lösung trocknet neben Vitriolöl zu zerfliefslichen, carmoisinroten Krystallwarzen ein sicherlich von dem Salz, welches VORTMANN[1] unter dem Namen Hexamminkobaltnitrat beschrieben hat, und das nach seiner Analyse die Formel $Co(NH_3)_3(NO_3)_3, 4H_2O$ hat. Das neben Vitriolöl vollständig getrocknete Salz verlor nach meiner Untersuchung bei 100° 10.67% Wasser und enthielt 17.15% Kobalt. Hiernach hat es die Zusammensetzung $Co(NH_3)_3(NO_3)_3, 3H_2O$ (Rechnung 16.86% Co und für 2 von 3 Mol. Wasser: 10.29% Wasser). Das bei 100° getrocknete Salz ist nicht mit dem wasserfreien Nitratotriamminnitrat identisch, denn es ist noch zerfliefslich. Es enthält daher wahrscheinlich noch 1 Mol. Wasser.

Dichrokobaltchlorid, $Co(NH_3)_3(OH_2).Cl_3$. kann aus dem Nitratotriamminnitrat dargestellt werden, wenn man 1 Teil desselben mit 5 Teil Wasser stehen läfst und nach 24 Stunden die klare Lösung mit 4 Vol. konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach weiteren 24 Stunden haben sich dann ziemlich grofse und wohlausgebildete schwarze Krystalle von sehr reinem Dichrochlorid abgesetzt. Die obenstehende Flüssigkeit ist blau. Gewöhnlich habe ich doch das Dichrochlorid aus dem Nitratotriamminnitrat auf etwas andere Weise dargestellt: 10 g des letztgenannten Salzes lösen sich in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach einigem Stehen zu einer prachtvoll violetten Flüssigkeit. Zu dieser wird unter Abkühlung mit Eis so lange konzentrierte Salzsäure getropft, als noch Aufbrausen stattfindet. Nach 24 Stunden hat sich dann ein pulveriges olivengrünes Salz, aus sehr kleinen Krystallen bestehend, abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird so scharf wie möglich dekantiert und das Salz mit konzentrierter Salzsäure übergossen, welche dasselbe anscheinend nicht verändert. Aber wenn das Salz nun nach dem Dekantieren der konzentrierten Salzsäure mit halb verdünnter Salzsäure übergossen wird, so findet man es nach 24 Stunden in deutliche, fast schwarze Krystalle von Dichrochlorid verändert. Nach wiederholtem Dekantieren mit halb verdünnter Salzsäure, die nur sehr wenig löst, bis das Dekantat schwefelsäurefrei, wird das Salz mit halbverdünnter Salzsäure auf das Filtrum gebracht und unter Saugen mit absolutem Weingeist säurefrei gewaschen und neben

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, 1900.

Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 6.2 bis 6.4 g (Rechnung 7.92). Unter dem Mikroskope erscheint dieses Salz genau, wie es F. Rose[1] beschrieb, nämlich teils, und zwar in sehr untergeordneter Menge, als blafsrote, nicht dichroitische, sechsseitige Tafeln mit deutlich hervortretenden Diagonalen, teils aber, und hauptsächlich als mit Pyramiden zugespitzte hexagonale Prismen von prachtvollem Dichroismus (|| hellrot, + dunkelgrün). Da indessen eine Chlorbestimmung mit dem Salze etwa 1 % zu niedrig ausfiel, mufste ich annehmen, dafs das Salz doch unrein war. Es wurde daher in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, und hierbei zeigte es sich, dafs die roten Tafeln zurückblieben, indem sie fast unlöslich in kaltem Wasser sind, während die fast schwarzen Prismen sehr leicht löslich sind. Es leuchtet somit ein, dafs die roten Tafeln nicht, wie F. Rose annahm, eine besondere Krystallform des Dichrochlorids, sondern eine ganz andere Verbindung darstellen, welche ich noch nicht Gelegenheit hatte zu untersuchen. Die Lösung schied neben Vitriolöl im Vacuum allmählich grofse Krystalle des reinen Dichrochlorids aus.

Meine Analysen des reinen Salzes stimmen mit F. Roses ganz überein. Nur war es mir nicht möglich, bei 133° konstanten Gewichtsverlust zu erhalten. Das Salz fährt bei dieser Temperatur fort, langsam an Gewicht zu verlieren (0.3 bis 0.5 pro mille in je 24 Stunden). Mehr als 21 % habe ich es so verlieren gesehen, ohne dafs das Gewicht konstant wurde. Aber schon, wenn der Gewichtsverlust dem Wassergehalt entspricht, ist das Salz nicht mehr Dichrochlorid: es ist grün fast wie Praseokobaltchlorid und in Wasser grofsenteils unlöslich geworden. Zur Aufklärung der Konstitution des Dichrochlorids kann ich mitteilen: 1. dafs es mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte reichlich Chlorwasserstoff entwickelt; 2. dafs Silbernitrat aus der frisch und kalt bereiteten wässerigen Lösung sofort alles Chlor als Chlorsilber abscheidet.

0.4875 g (welche neben Vitriolöl nur schwache Spuren verloren hatten) ergaben 0.3213 g $CoSO_4$ = 25.09 % Co (Rechnung 25.16).

0.4317 g desselben Präparates wurden in kaltem Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure sofort in der Kälte mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. So wurden 0.7646 g AgCl = 43.82 % Cl erhalten. Aus dem Filtrat wurde beim Kochen eine geringe Menge Chlorsilber abgeschieden, welche, in Wasserstoff geglüht, 0.0214 Ag hinterliefsen = 1.63 % Cl. Im ganzen wurden somit 45.45 % Cl erhalten (Rechnung 45.42), und in der Kälte wurden 2.90, statt 3 Atome Chlor gefällt.

[1] *Unters. ammon. Kobaltverb.*, Heidelberg 1891, S. 42.

Ferner: 3. dafs eine 10^{0}oige (d. h. fast gesättigte) kaltwässerige Lösung von Dichrochlorid mit einer starken Lösung von Natriumplatinchlorid (1 : 3) allmählich (am besten neben Vitriolöl) ein Platinchloriddoppelsalz abscheidet von der Zusammensetzung

$$[Co(NH_3)_3(OH_2)]_2, 3PtCl_6, 8H_2O.$$

Dasselbe ist rotbraun, glänzend krystallinisch, sehr schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich, und erscheint unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln und vielerlei Aggregate solcher, oder als sechsstrahlige Sterne und ähnliche, an Schneeflocken auffallend erinnernde Gestalten. Von dem lufttrockenen Salze verloren:

0.4775 g neben Vitriolöl unter deutlicher Verwitterung 0.0115 g H_2O. Der Rückstand ergab nach Schmelzen mit Soda 0.7565 g AgCl und 0.2156 g Co_3O_4 + Pt, welche in 0.2618 g $CoSO_4$ + Pt umgewandelt wurden, worin 0.1708 g Pt gefunden wurden.

	Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:
	2Co	118	7.43	7.43
	3Pt	585	36.84	36.65
	18Cl	639	40.24	40.12
$2H_2O$ im lufttrockenen:		36	2.22	2.41

Aus den angeführten Eigenschaften des Dichrokobaltchlorids folgt mit Sicherheit, dafs dasselbe 3 Jonen enthält. Erinnert man sich nun noch, dafs das Wasser aus der Verbindung nicht ohne Zersetzung derselben ausgetrieben werden kann, so gelangt man zu der Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} \quad OH_2.Cl \\ Co{-}NH_3\,Cl \\ \quad NH_3.NH_3.Cl. \end{array}$$

Diese gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit dadurch, dafs das Dichrochlorid bei einfachem Erwärmen mit Ammoniak $2NH_3$ aufnimmt und in Pentamminroseochlorid übergeht (vergl. die Einleitung, S. 154); denn wären alle die Ammmoniake des Dichrochlorids an Kobalt gebunden, so müfste sicherlich Luteochlorid entstehen. Ferner wird obige Konstitutionsformel des Dichrochlorids dadurch bestätigt, dafs das unlösliche und das lösliche Triamminkobaltnitrat sich offenbar zu einander wie Nitratopurpureo- und Roseonitrat verhalten, und dafs die Lösung des letzteren einmal mit Salzsäure in der Kälte geradezu Dichrochlorid abscheidet, dann aber mit demselben gemeinsame Reaktionen zeigt.

So liefern eine 10%ige Lösung von Dichrochlorid und eine durch Kochen von 1 Theil Nitratrotriamminnitrat mit 10 Theilen Wasser erhaltene Lösung von Triamminroseonitrat beide:

mit Kaliumchromat fast sogleich einen reichlichen, dunkel olivenfarbenen, fast schwarzen Niederschlag, der selbst bei 500maliger Vergröfserung nicht erkennbare Krystalle zeigt, obwohl er dabei krystallinisch erscheint;

mit Natriumplatinchlorid beim Stehen die obengenannten rotbraunen, in Gestalt an Schneeflocken erinnernde Sterne und Tafeln;

mit Kaliumplatinchlorür beim Umrühren nach kurzer Zeit einen braunen, anscheinend gänzlich amorphen Niederschlag, welcher dadurch sehr gekennzeichnet ist, dafs er durch verdünnte Salzsäure sofort zersetzt wird unter Bildung gelber Oktaeder, vermutlich von Ammoniumplatinchlorid;

mit Ammoniumdiamminkobaltnitrit einen reichlichen braungelben Niederschlag von langen, flachen, schief abgeschnittenen, schwach dichroitischen Nadeln.

Gegen Kaliumgoldchlorid verhalten Dichrochlorid und Triamminroseokobaltnitrat sich dagegen, wie so manche Roseochloride und Roseonitrate, verschieden, indem die Chloridlösung einen reichlichen gelbbraunen Niederschlag von langen, sehr dünnen Nadeln liefert, während die Nitratlösung einen rotbraunen Niederschlag von sehr dünnen rektangulären Tafeln ergiebt.

Nitrotriamminkobaltnitrit, $(NO_2).Co.(NH_3)_3.(NO_2)_2$. — Dieses Salz, welches ERDMANN zuerst dargestellt hat, läfst sich sowohl aus Dichrochlorid, wie aus Nitratotriamminkobaltnitrat darstellen, aus dem letzteren jedoch nur nach vorheriger Umbildung in Roseosalz.

Erwärmt man 8 g Nitratotriamminnitrat mit 75 ccm Wasser und 10 g Natriumnitrit, bis sich alles mit tief orangegelber Farbe gelöst hat, fügt dann, um Zersetzung vorzubeugen, einige Tropfen Essigsäure hinzu, und stellt jetzt das Ganze in kaltes Wasser, so scheidet sich das Triamminnitrit sogleich und in reichlicher Menge ab. Nach 24stündigem Stehen werden die Krystalle abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heifsem, essigsaurem Wasser umkrystallisiert. So wird das Salz in glänzenden, bräunlichgelben, rhombischen Tafeln von 114° oder in flachen Nadeln, unter 57° abgeschnitten, erhalten. Ausbeute etwa 5 g. Das lufttrockene verliert nichts neben Vitriolöl. Bei langsamem Verdunsten einer schwach essigsauren Lösung kann das Salz in ziemlich grofsen, gelblichbraunen Krystallen erhalten werden.

0.4723 g ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.1464 g Co_6O_7 = 23.55 % Co (Rechnung 23.79) und verbrauchten 48.3 ccm einer Chamäleonlösung, wovon 100 ccm = 0.45 149 g N_2O_3 waren, d. h. sie enthielten 46.17 % N_2O_3 (Rechnung 45.97).

Aus 4 g Dichrochlorid wurden auf die nämliche Weise 3.4 g Triamminkobaltnitrit erhalten.

0.2828 g von diesem Salz ergaben 0.0887 g Co_6O_7 (= 23.83 % Co) und verbrauchten 28.5 ccm obiger Chamäleonlösung = 45.46 % N_2O_3.

Während es somit sehr leicht gelingt, das Triamminkobaltnitrit sowohl aus dem entsprechenden Nitrat wie aus dem Dichrokobaltchlorid darzustellen, ist es mir nicht möglich gewesen, trotz zahlreicher Variationen der relativen Mengen der Rohmaterialien, dasselbe in einigermafsen reichlicher Menge nach Erdmanns[1] Verfahren zu erhalten, obwohl sich immer etwas des Salzes auf diese Weise zu bilden scheint. Auch die Weise, nach welcher Gibbs[2] angiebt, dasselbe erhalten zu haben, ist in hohem Grade irreleitend. Er läfst ein Gemisch von mit etwas Essigsäure versetztem Kobaltchlorür und Ammoniumnitrit sich freiwillig oxydieren und krystallisiert die sich allmählich abscheidenden Krystalle aus essigsaurem Wasser um. Ich habe hierüber zahlreiche Versuche angestellt. Gewöhnlich habe ich 10 g Kobaltkarbonat, in der eben nötigen Menge verdünnter Salzsäure zu 50 ccm gelöst, angewandt, und zwar so, dafs immer ein kleiner Überschufs von Kobaltkarbonat vorhanden war. Die klare Lösung wurde mit 5,3 oder 2 ccm Essigsäure von 30% versetzt und dann mit 300 ccm einer etwa 6%igen Lösung von Ammoniumnitrit gemischt, welche jedoch etwas alkalisch reagierte. In allen Fällen war das Gemisch sauer, schied bald etwas Ammoniumkobaltidnitrit, dann bei längerem Stehen gröfsere Krystalle ab. Dieselben bestanden aber immer aus Ammoniumdiamminkobaltnitrit, das so, nach Umkrystallisieren aus heifsem Wasser, in grofsen, sehr schönen Krystallen erhalten werden kann. Um unter einfacheren Bedingungen zu arbeiten, wandte ich dieselbe Menge Kobaltchlorür, aber statt der Ammoniumnitritlösung ein Gemenge von äquivalenten Mengen Salmiak (20 g) und Natriumnitrit (27 g), in 150 ccm Wasser gelöst, an. Die Kobaltlösung wurde auch hier mit 5, 3 oder 1 ccm 30%iger Essigsäure versetzt. Auch hier wurden ganz dieselben Erscheinungen beobachtet: Bildung von Ammoniumkobaltidnitrit und später von gröfseren gelbbraunen Krystallen, die nach Abschlämmen des gröfsten Teiles des ersteren, Waschen mit möglichst wenig eiskaltem Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion und Umkrystallisieren aus heifsem Wasser reines Ammoniumdiamminkobaltnitrit darstellten. Auch bei gänzlicher Unterlassung des Essigsäurezusatzes blieb das Resultat

[1] *Journ. pr. Chem.* **97**, 412; 1866. — [2] *Proceed. Amer. Acad.* **10**, 14; 1875.

dasselbe, nur dafs sich hier weniger Ammoniumkobaltidnitrit bildete.[1] Ich versuchte nun ammoniakalische Lösungen, und bei denselben relativen Mengen von Kobaltchlorid, Salmiak und Natriumnitrit, aber beim vorherigen Versetzen des Gemisches der zwei letzteren mit 5 ccm 20°/oigem Ammoniak, erhielt ich in der That reichliche Ausbeute an Triamminkobaltnitrit (etwa 10 g reines Salz), welches jedoch zuerst durch Umkrystallisation aus heifsem essigsauren Wasser von einer sehr ähnlichen, aber weit schwieriger löslichen Verbindung, welche unten besprochen werden soll, gereinigt werden mufs. Bei mehr Ammoniak, z. B. 10 ccm 20°/oigem Ammoniak, erhielt ich wieder nur wenig Triamminkobaltnitrit, aber fast ausschliefslich das schwer lösliche, gelbe Salz. Auch aus neutralem Kobaltchlorür ohne Zusatz von Essigsäure und einer schwach ammoniakalischen Lösung von Ammoniumnitrit erhält man Triamminkobaltnitrit in reichlicher Menge. Ich mufs daher vermuten, dafs die Ammoniumnitritlösung, mit welcher Gibbs arbeitete, ammoniakalisch gewesen ist, und dafs die zugesetzte geringe Menge Essigsäure nicht hinreichte, das freie Ammoniak zu sättigen, es sei denn zu übersättigen.

0.4458 g wie oben dargestelltes Triamminkobaltnitrit gaben 0.1415 g Co_6O_7 = 24.12°/o Co (Rechnung 23.79) und verbrauchten 45.5 ccm der S. 190 erwähnten Chamäleonlösung, enthielten somit 46.08°/o N_2O_3 (Rechnung 45.97).

Das nach obiger Weise dargestellte Triamminkobaltnitrit ist in allen Beziehungen identisch mit dem aus Dichrochlorid, oder Triamminkobaltnitrat dargestellten. Die lauwarme Lösung wird weder durch Silbernitrat, Kaliumchromat, Kaliumbijodid, oder Ammoniumoxalat gefällt. Auch färbt es sich mit Thalliumsulfat nicht rot. Dafs das Salz eine mit Nitratotriamminnitrat analoge Konstitution hat, zeigt sich schon dadurch, dafs es, wenn es längere Zeit (wenigstens ein paar Stunden) mit starker Salmiaklösung und Ammoniak, welch letzteres ab und zu in kleinen Anteilen zugefügt wird, im Wasserbade erwärmt wird, in Xanthochlorid übergeht, welches beim Erkalten auskrystallisiert. Denn hieraus geht hervor, dafs 2 von den 3 NO_2 auf eine andere, und zwar der Doppelzersetzung leichter zugängliche Weise, als das dritte gebunden sind. Wenn aber letzteres somit im Salze in der Purpureostellung vorhanden sein mufs, so scheint

---

[1] Dieses Verfahren ist ganz bequem zur Darstellung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit umd entspricht wesentlich der Darstellungsweise des entsprechenden Kaliumsalzes, welche ich früher angab (*Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 249). Auch hier kann man ohne wesentlich geringere Ausbeute ähnliche relative Mengen verwenden, wie oben (10 g Kobaltkarbonat, 20 g Salmiak, 33 g Kaliumnitrit).

keine andere Konstitution möglich, als $\begin{matrix} & NO_2 & \\ CoNH_3 . & NO_2 & \\ & NH_3 . NH_3 . NO_2 \end{matrix}$. Aber besonders deutlich geht seine nahe Beziehung zum Dichrokobaltchlorid daraus hervor, dafs, ebenso wie letzteres, wie oben nachgewiesen, leicht in Triamminnitrit übergeht, man beim geeigneten Erwärmen von Triamminnitrit mit konzentrierter Salzsäure Dichrochlorid in reichlicher Menge erhält. So ergaben 5 g Triamminkobaltnitrit beim Erwärmen mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure über offener Flamme bis zur lebhaften Gasentwickelung (wesentlich von Stickstoffoxychlorid und salpetriger Säure) und darauffolgendem Stehen in der Kälte einen reichlichen Niederschlag von Dichrochlorid, das sich unter dem Mikroskope völlig homogen zeigte. Nach einigen Stunden wird die obenstehende Flüssigkeit scharf abgegossen und der fast schwarze, krystallinische Niederschlag ein paar mal mit halbverdünnter Salzsäure dekantiert und zuletzt unter Saugen mit absolutem Weingeist säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Die Ausbeute beträgt volle zwei Drittel der berechneten. Etwas Kobalt wird nämlich immer zu Kobaltchlorür reduziert. Die Umbildung geschieht auch schon in der Kälte, bedarf aber dann langer Zeit, um vollständig zu werden. In der Wärme ausgeführt, ist die Reaktion wohl die schnellste Weise, Dichrochlorid darzustellen. Sie bietet den Vorteil, dafs das Salz sogleich rein ist, sofern das angewandte Triamminnitrit rein war. Die Verunreinigung, welche bei dem letzteren am häufigsten angetroffen wird, und welche wohl das meiste früher dargestellte Triamminnitrit enthalten hat, ist das oben erwähnte, schwer lösliche gelbe Salz. Enthält das Triamminnitrit davon beigemischt, so enthält das daraus dargestellte Dichrochlorid sein Zersetzungsprodukt mit Salzsäure, nämlich ein braunrotes Salz, welcher ein besonderes Interesse darbietet, und über welches ich jetzt, was mir bisher darüber bekannt geworden, berichten will.

---

§ 4. Über ein Chloronitrotetramminkobaltchlorid.

Bei den Versuchen, Triamminkobaltnitrit darzustellen, hatte ich als Nebenprodukt erhebliche Mengen des obenerwähnten, schwer löslichen, gelben Nitrits erhalten. Dasselbe ist bräunlichgelb bis gelb und wird beim Erkalten der fast siedenden, schwach essigsauren Lösung in kleinen, glänzenden, gewöhnlich gerade abgeschnittenen Prismen erhalten. Es ist in kaltem Wasser äufserst schwer löslich,

und auch von heifsem, essigsaurem Wasser bedarf es sicherlich weit über 200 Teile zur Lösung. Es ist somit leicht in reinem Zustande zu erhalten. Es wird mit Thalliumsulfat nicht rot, und auch mit Silbernitrat habe ich aus demselben kein Silberdiamminkobaltnitrit abscheiden können. Es wird daher wohl weder ein Kobaltidnitrit, noch ein Diamminkobaltnitrit sein können. Mehrere Analysen verschiedener Darstellungen haben mir in demselben 23.1 bis 23.3% Kobalt und 43.8 bis 44.4% salpetrige Säure ergeben. Das würde allerdings der Formel $Co_2(NH_3)_7(NO_2)_6$, oder einem Doppelsalz von Triammin- und Tetramminkobaltnitrit entsprechen. Indessen stelle ich diese Formel mit allem Vorbehalt hin. Dafs das Salz ein Tetramminnitrit enthält, ist sicher. Denn in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blutroter, beim Stehen schön violett werdender Farbe, und die violette Lösung scheidet beim Zutropfen von konzentrierter Salzsäure unter Abkühlung allmählich Praseochlorid in reichlicher Menge ab. Dafs das im gelben Salze enthaltene Tetramminnitrit Croçeonitrit ist, läfst sich ebenfalls leicht nachweisen. Nicht nur liefert die kalt gesättigte Lösung mit Kaliumbijodid, obwohl erst nach einiger Zeit, das rote Croceokobaltperjodid, sondern beim Erwärmen mit Salmiaklösung liefert das gelbe Nitrit ein Filtrat, das Croceochlorid enthält, denn auch nach vollständigem Erkalten giebt dasselbe die gewöhnlichen Croceoreaktionen mit KJ_2, $KAuCl_4$, K_2CrO_4 und $K(NO_2)_2(NH_3)_2Co(NO_2)_2$. Aufserdem wird das gelbe Nitrit mit verdünnter Salpetersäure auf die beim Croceokobaltdiamminkobaltnitrit angegebene Weise zersetzt, und zwar liefert 1 g desselben über 0.5 g Croceonitrat von allen den gewöhnlichen Reaktionen dieses Salzes. Hierbei müfste das in dem Nitrit enthaltene Triamminkobaltnitrit somit gänzlich zersetzt werden, und in der That zersetzten sich 0.5 g Triamminkobaltnitrit, welche gleichzeitig auf dieselbe Weise behandelt wurden, in derselben Zeit vollständig. Aber unter den Zersetzungsprodukten des gelben Nitrits mit konzentrierter Salzsäure habe ich kein Dichrochlorid gefunden. Dagegen ist das andere Zersetzungsprodukt mit Salzsäure sehr merkwürdig.

Werden 5 g des gelben, schwer löslichen Nitrits mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure bis zu sehr lebhafter Gasentwickelung über offener Flamme erhitzt und dann stehen gelassen, so erstarrt allmählich das Ganze zu einem äufserst voluminösen Magma langer, dünner, bräunlicher Nadeln. Werden diese auf einem gehärteten Filtrum abfiltriert, mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist unter Saugen gewaschen, an der Luft getrocknet, dann in kaltem

Wasser gelöst, wo gewöhnlich nicht angegriffene Reste des gelben Nitrits zurückbleiben, und die Lösung mit 2 Vol. konzentrierter Salzsäure unter Abkühlung hingestellt, so scheidet sich das bräunliche Salz in reinem Zustande ab und wird, wie oben, gewaschen. Ausbeute an lufttrockenem Salz etwa 2 g. Das reine Salz hat eine eigentümliche bräunlichrote Farbe und bildet eine sehr voluminöse Masse langer, dünner, seidenglänzender Nadeln. Das lufttrockene verliert nichts neben Vitriolöl und bei mehrstündigem Verweilen bei 100° nur schwache Spuren. In Vitriolöl löst es sich mit zuerst blutroter, dann violetter Farbe und scheidet nun, nach Zutropfen von konzentrierter Salzsäure unter Abkühlen, beim Stehen fast alles Kobalt als Praseochlorid ab. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dafs ein Tetramminsalz vorliegt.

0.3125 g ergaben 0.3672 g AgCl und 0.2000 g $CoSO_4$.

0.3334 g lieferten 0.1071 g Co_6O_7 und verbrauchten 12.1 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.43106 g N_2O_3 entsprachen.

Hiernach ist das Salz Chloronitrotetramminchlorid

$$(NO_2)Cl.Co.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl,$$

das erste bekannte Salz mit zwei verschiedenen elektronegativen Radikalen an Kobalt gebunden.

		Rechnung:	Gefunden:	
$^1/_2 N_2O_3$	38	15.57	—	15.64
Co	59	24.18	24.36	24.46
2Cl	71	29.10	29.08	—

Das Salz löst sich, obwohl nicht sehr leicht, in kaltem Wasser mit eigentümlich bräunlichroter Farbe, die doch sehr bald, beim Erwärmen oder Ammoniakzusatz sogleich, in eine gelbe übergeht, sicherlich unter Bildung eines entsprechenden Roseosalzes $Co\begin{matrix} OH_2Cl \\ NO_2 \\ (NH_3)_4Cl \end{matrix}$. Daher gelingt es nicht, selbst beim schnellen Arbeiten, durch Silbernitrat nur das eine Chloratom abzuscheiden. Aus demselben Grunde lassen sich keine besonderen Reaktionen für das Salz als solches angeben. Über das gelbe Roseosalz hoffe ich bald näheres berichten zu können.

Die Bildung dieses Chloronitrochlorids aus dem gelben, schwer löslichen Nitrit ist ein neuer Beweis dafür, dafs letzteres ein Croceosalz enthält. Denn erwärmt man Croceonitrat, oder Croceochlorid mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man auf die nämliche Weise wie aus dem gelben Nitrit ebendasselbe Chloronitrochlorid, nur in

noch reichlicherer Menge. Die Croceosalze tauschen somit bei dieser Behandlung nur eine der zwei Nitrogruppen mit Chlor um. Anders verhalten sich die Flavosalze. Behandelt man Flavokobaltnitrat auf dieselbe Weise mit konzentrierter Salzsäure, so werden beide Nitrogruppen durch Chlor substituiert: es entsteht Praseochlorid und durch sekundäre Wasseraufnahme Aquotetramminchloropurpureochlorid, $Cl.Co^{OH_2\ Cl}_{(NH_3)_4 Cl}$. Da nun sowohl in den Croceo-, wie in den Flavosalzen beide Nitrogruppen an Kobalt gebunden sind, so scheint mir aus dem verschiedenen Verhalten der zwei Salzreihen gegen Salzsäure mit aller Sicherheit zu folgen, dafs in den Croceosalzen die eine Nitrogruppe an eine andere Valenz der Kobaltatome gebunden sein mufs als in den Flavosalzen, und dafs somit das trivalente Kobaltatom in der That verschiedenartige Valenzen hat.

Das Obige bedarf deutlich genug in vielen Stücken der Vervollständigung, und ich bitte daher, den Inhalt von § 4 nur als vorläufige Mitteilung zu betrachten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1893.

Die Trennung des Kupfers von Wismut.

Von

EDGAR F. SMITH.[1]

Zur Erwiderung auf die letzten Zeilen des Herrn CLASSEN[2] möchte ich mitteilen, daſs es SMITH und SALTAR bekannt war, wie HAMPE[3] auf die Thatsache aufmerksam gemacht hat, daſs aus salpetersaurer Lösung gefälltes Kupfer bei Gegenwart von Wismut durch das letztere Metall verunreinigt sein konnte. Ferner war uns ebenfalls bekannt, daſs Herr CLASSEN[4] bei seiner Reinigung des Wismuts auf elektrolytischem Wege beobachtete, daſs bei gleichzeitiger Gegenwart von Blei dieses zusammen mit Wismut an der positiven Elektrode niedergeschlagen würde. Weder Herr HAMPE noch Herr CLASSEN gaben quantitative Resultate über diese Punkte an. Quantitativ zu erweisen, daſs die Trennung des Kupfers vom Wismut und des Wismuts vom Blei in salpetersaurer Lösung nach Herrn CLASSENS Vorschriften unmöglich war, war Gegenstand einer Untersuchung von SMITH und SALTAR. Ein zweiter von SMITH und SALTAR aufgenommener Gegenstand war, zu zeigen, daſs Herr CLASSEN in seinem Buch über „*Quantitative Analyse durch Elektrolyse*" auf den von uns angeführten Seiten (80 und 123) sich selbst widersprach. Daſs dieser Hinweis von SMITH und SALTAR nützlich war, wird jedem Leser, der sich die Mühe nimmt, diese Seiten einer Prüfung zu unterziehen, klar werden. Wie Herr CLASSEN von Herrn HAMPES und seiner eigenen Beobachtung unterrichtet sein konnte und dennoch gestattete, daſs diese sich widersprechenden Behauptungen in der 3. Auflage seines Buches auftreten, möge er allein beantworten. Herr CLASSEN sagt: „Die bezüglichen Mitteilungen sind aus der zweiten Auflage des Buches ohne weitere Bemerkung in die dritte Auflage übergegangen." Diese Erklärung scheint mir nicht genügend für einen Forscher, welcher die elektrolytischen Methoden in der Analyse weiter verbreitet zu sehen wünscht. Solch auffallende Widersprüche könnten manchen zu dem Glauben bringen, daſs die Elektrolyse bei sorgfältigem Arbeiten eine ungenaue Methode sei. Herr CLASSEN bemerkt ferner: „Jedoch wird an zwei anderen Stellen des Buches

---

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von H. MORAHT. — [2] *Diese Zeitschr.* **4**, 234.

[3] *Zeitschr. anal. Chem.* **13**, 187, 354. — [4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 938.

(S. 80 und 186) ausdrücklich hervorgehoben, dafs bei Gegenwart von Wismut Anteile in den Kupferniederschlag übergehen.“ Gerade das ist es, was SMITH und SALTAR quantitativ veranschaulichten; gerade dieser augenfällige Punkt rief Verwunderung hervor, denn wir fanden es eigentümlich, wie Herr CLASSEN es gestattete, dafs solche Widersprüche von einer Auflage seines Buches in die andere „ohne weitere Bemerkung“ übergehen konnten. Herr CLASSEN fügt hinzu, dafs auf Seite 186 „gleichzeitig erwähnt wird, wie das Wismut vom Kupfer zu scheiden ist“. Als Erwiderung darauf möchte ich bemerken, dafs die Methode, auf die er verweist, keine elektrolytische ist. Ferner weise ich auf die Schlufszeilen (S. 186) von Herrn CLASSEN hin: „Ist die Menge des letzteren (Kupfersalz) erheblich, was die Farbe des Niederschlages verrät, so löst man den nach 24 stündigem Stehen abfiltrierten Niederschlag wieder in konzentrierter Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, und fällt das Kupfer elektrolytisch.“ Wismut wird ebenfalls gefällt werden, und demgemäfs ist dies ein neuer Widerspruch gegenüber Herrn HAMPES Beobachtung.

Herr CLASSEN erwähnt ferner: „Ich möchte zunächst konstatieren, dafs die Methode selbst, sowie die citierten Angaben über Stromstärke, Salpetersäure u. s. w. zur Ausführung derselben nicht von mir herrühren.“ Auf dem Titelblatte von Herrn CLASSENS Buch lesen wir „nach eigenen Methoden“, und da er keine Person für die Vorschriften, die er giebt, verantwortlich macht, schlossen SMITH und SALTAR natürlich daraus, dafs diese Methoden von Herrn CLASSEN herrührten.

In einer späteren Mitteilung in *dieser Zeitschrift* zeigten SMITH und MOYER, dafs Herrn CLASSENS Buch Behauptungen enthält, die nicht mit den Thatsachen übereinstimmen, die er beobachtete und richtig anderswo veröffentlichte,[1] nämlich bezüglich der Trennung des Quecksilbers vom Wismut. Dort handelt er in der gleichen Weise, wie bei Erklärung der Schwierigkeiten bezüglich der Trennung von Kupfer und Wismut. Die Thatsache bleibt bestehen, dafs, während Herr CLASSEN wufste, dafs Quecksilber auf elektrolytischem Wege in salpetersaurer Lösung sich vom Wismut nicht trennen läfst, er in seinem Buche gerade das Gegenteil erklärt, und dafs diejenigen, die seinen Vorschriften folgen, auf Schwierigkeiten stofsen.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 323.

University of Pennsylvania, 12. Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1893.

Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe.

Von

Samuel C. Schmucker.[1]

Seit einigen Jahren hat die quantitative Bestimmung der Metalle durch die Methoden der elektrochemischen Analyse eine wachsende Verbreitung gefunden. Die aufserordentlich genauen Resultate, die einfache Form, in welcher die Körper abgeschieden wurden, und die Leichtigkeit, mit der man die absolute Reinheit der Niederschläge feststellen kann, alles das läfst die elektrolytischen Methoden als höchst vorteilhaft erscheinen. Bisher haben die meisten Operationen nur dazu gedient, einen Bestandteil quantitativ zu bestimmen, während die Trennung mehrerer Metalle voneinander verhältnismäfsig weniger Erfolg gehabt hat. Allerdings kennt man eine ganze Reihe von brauchbaren Trennungsmethoden, deren Resultate in den verschiedenen chemischen Zeitschriften, sowie in einigen Werken, welche diesen Gegenstand behandeln, veröffentlicht worden sind; dagegen ist die Anzahl der Trennungen von Metallen derselben Gruppe, sowie die der Gruppen voneinander noch äufserst unvollständig; gerade hierauf aber richten jetzt die Chemiker, welche sich mit elektrolytischen Arbeiten beschäftigen, ihre gröfste Aufmerksamkeit. In der That dürfte der Forscher auf diesem Gebiete noch manche Erfolge erzielen.

Eine Lücke, deren Ausfüllung erwünscht wäre, findet sich beispielsweise bei den Metallen, welche der Analytiker in der zweiten Gruppe zusammenfafst, nämlich: Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber (als Oxyd), Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium. Es giebt bisher keine elektrolytische Methode zur Trennung der ersten drei von den anderen Gliedern der Gruppe. Ist der Elektrolytiker z. B. vor die Aufgabe gestellt, ein Gemenge von Kupfer, Arsen, Antimon und Zinn voneinander zu trennen, so ist er, wie die Prüfung der einschlägigen Litteratur zeigt, auf die übliche gewichtsanalytische Methode der Behandlung mit Schwefelnatrium angewiesen. Ein solcher Fall steht durchaus nicht vereinzelt da, wenn auch einzelne

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von Rich. Jos. Meyer.

Trennungen in dieser Gruppe schon ausgeführt worden sind. Z. B. gelang es SMITH und FRANKEL,[1] Kupfer von Arsen sowohl in Cyankali- als auch in ammoniakalischer Lösung zu trennen, wobei das Arsen in der Form von Arsensäure zugegen war, und ein großer Überschuß von Ammoniak angewandt wurde. Die Resultate des letzteren Verfahrens sind von Mc KAY bestätigt worden.

Neuerdings haben SMITH und WALLACE über eine erfolgreiche Trennung von Kupfer und Antimon in wechselnden Mengenverhältnissen mit Hülfe von alkalischer Weinsäurelösung berichtet.[2] Es sind dieses die ersten erfolgreichen Versuche, bei denen mehr als eine bloße Spur Antimon vorhanden war. Kupfer und Zinn sind überhaupt noch nicht elektrolytisch getrennt worden. Über eine Trennung des Cadmiums von Antimon oder Zinn ist ebenfalls nichts bekannt; die Trennung desselben von Arsen haben SMITH und FRANKEL in cyankalischer Lösung ausgeführt. Nicht besser stehen die Dinge bei Blei und Wismut. Die Lösungen dieser Metalle mit einem der anderen Metalle der Gruppe (As, Sb, Sn) konnten bisher nicht elektrolytisch getrennt werden. Bei Quecksilber liegt etwas mehr Material vor. Enthält eine Quecksilberoxydlösung zugleich Arsen in der Form von Arsensäure und einen hinreichenden Überschuß von Cyankalium, so läßt sich das Quecksilber unschwer trennen. Diese Resultate legten die Frage nahe, ob sich nicht eine allgemein verwendbare Methode zur Trennung der basischen Oxyde dieser zweiten Gruppe von einigen oder allen sauren Oxyden derselben finden lasse.

Dieses Problem habe ich mich bemüht zu lösen. Die von SMITH und WALLACE zur Trennung von Kupfer und Antimon angewandte Methode ließ vermuten, daß in der Anwendung der alkalischen Weinsäurelösung das richtige Mittel gegeben war; ebenso deuteten die Trennungen vom Arsen darauf hin, daß die sauren Oxyde vorteilhaft in der höchsten Oxydationsstufe zugegen sein müßten. Die Ergebnisse haben meine höchsten Erwartungen vollständig gerechtfertigt. Die Resultate sind, soweit ich die Untersuchung ausgedehnt habe, durchgängig genau.

Da wir eine Trennung des Kupfers von Arsen und von Antimon schon besitzen, so war meine Aufmerksamkeit zunächst gerichtet auf die Trennung des

---

[1] *Amer. Chem. Journ.* **12**, 428.

[2] *Diese Zeitschr.* **4**, 273.

Kupfer von Zinn.

Es wurde eine Lösung von Kupfersulfat hergestellt, welche 0.0999 g metallisches Kupfer in 10 ccm — der jedesmal angewandten Menge — enthielt. Ungefähr 0.1 g metallisches Zinn (variierend von 0.1020 bis 0.1057) wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und Bromwasser zugegeben, bis die Lösung gefärbt blieb, ein Zeichen, dafs alles Zinn oxydiert war. Ich kam auf die Vermutung, dafs das Zinn Eisen enthalten könnte, und da letzteres aus alkalischer Weinsäurelösung durch den Strom gefällt wird, so mufste für seine Entfernung gesorgt werden. Die Zinnlösung wurde demgemäfs zur Trockene verdampft, mit Natronlauge aufgenommen, die Lösung verdünnt, das Eisen abfiltriert und das Filtrat, welches das Zinn (als Natriumstannat) enthielt, mit Weinsäure neutralisiert. Zu dieser Lösung wurden 4 g Weinsäure zugegeben und nach gänzlicher Lösung derselben 10 ccm wässerigen Ammoniaks (spez. Gew. 0.932). Hierzu wurden nach dem Abfiltrieren geringer Unreinigkeiten, die durch die Weinsäure hineingebracht werden, 10 ccm der obenerwähnten Kupferlösung (enthaltend 0.0999 g Cu) zugegeben, das Ganze in eine Platinschale von 200 ccm Inhalt gebracht und die Lösung mit destilliertem Wasser auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher die Flüssigkeit zersetzte, wurde durch 5 oder 6 in Reihen geschaltete „gravity cells“ geliefert; die Anode bestand aus einer flachen Platinspirale. Im Stromkreise war ein Voltameter eingeschaltet. Die Operation begann 4 Uhr nachmittags und wurde bis zum nächsten Morgen 8 Uhr 30 Minuten im Gange gelassen; vor Ablauf dieser Zeit war bereits alles Kupfer abgeschieden. Am vorteilhaftesten wurden Ströme verwendet, welche in der Minute 0.4—1.2 ccm Knallgas lieferten. Sofort nach Unterbrechung des Stromes durch Herausnehmen der Anode aus der Lösung mufs die Flüssigkeit, die noch stark nach Ammoniak riechen soll, schnell aus der Schale abgegossen werden, worauf letztere mit lauwarmem destilliertem Wasser vorsichtig innen ausgespült und geleert wird. Dieses Waschen mit warmem Wasser wird drei- oder viermal ganz schnell wiederholt, worauf man in derselben Weise mit kleinen Mengen absoluten Alkohols nachwäscht. Die Schale wird dann sorgfältig auf dem Rande einer warmen Platte getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Grofse Sorgfalt mufs beim Trocknen darauf verwendet werden, dafs die Schale nicht zu warm wird, da sich sonst das Metall leicht oxydiert; das aus Weinsäurelösung abgeschiedene Kupfer hat nämlich nicht das glänzende Aussehen des aus schwefelsäure-

oder cyankaliumhaltigen Lösungen abgeschiedenen Metalles; es sieht sammetartig, dunkelrot aus, liegt aber nichtsdestoweniger der Schale fest an.

Bei einer Stromstärke von 1 ccm Knallgas pro Minute ist die Fällung in 5 Stunden vollständig. Ein grofser Überschufs von Ammoniak ist ohne schädliche Einwirkung. Folgende Beispiele dienen zur näheren Erläuterung des Verfahrens.

1. Versuch.

0.1087 g metallisches Zinn wurden in Salzsäure gelöst, oxydiert, zur Trocknis verdampft, mit Wasser und Natronlauge aufgenommen, filtriert, mit Weinsäure neutralisiert, 4 g feste Weinsäure und dann 10 ccm Ammoniak zugesetzt. 10 ccm der Kupferlösung (0.0999 Cu) wurden zugegeben, das Ganze in die Platinschale gebracht, auf 175 ccm verdünnt und der Einwirkung des Stromes ausgesetzt. Derselbe lieferte 0.4 ccm Knallgas pro Minute; die Einwirkungszeit war 17 Stunden. Das abgeschiedene Kupfer wog 0.1001 g.

2. Versuch.

0.1039 g metallisches Zinn wurden behandelt, wie oben. Zu 10 ccm Kupferlösung wurden 4 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak zugefügt und ein Strom, welcher 1 ccm Knallgas in der Minute entwickelte, 15½ Stunden einwirken gelassen. Das abgeschiedene Kupfer wog 0.0997 g.

3. Versuch.

0.1044 g Zinn wurden behandelt, wie vorher, 4 g Weinsäure und 20 ccm Ammoniak zugefügt, 10 ccm der Kupferlösung zugegeben und 5 Stunden lang ein Strom von 1.2 ccm Knallgas angewandt. Das abgeschiedene Kupfer wog 0.0997 g.

Da es sich demnach als möglich erwies, Kupfer von Arsen, Antimon und Zinn einzeln zu trennen, war mein Bestreben zunächst darauf gerichtet, die Trennung desselben von den drei anderen Metallen zusammen vorzunehmen.

Kupfer von Arsen, Antimon und Zinn.

Auf die Erfahrung von Smith, Frankel und Wallace gestützt, wandte ich die drei Säureoxyde in ihrer höchsten Oxydationsstufe an. Demgemäfs wurden die Lösungen, wie folgt, hergestellt: 3.3342 g arsenige Säure wurden in Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) gelöst und die Lösung zur Trockene eingedampft. Die so gebildete Arsensäure wurde mit Wasser aufgenommen, von geringen Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat mit destilliertem Wasser auf 250 ccm verdünnt. Man erhielt so eine Lösung, welche in 10 ccm 0.1009 g metallisches Arsen enthielt. Für die Antimonlösung wurde eine Quantität Brechweinstein $C_4H_4(SbO)KO_6 + {}^1/_2H_2O$ in Wasser gelöst, stark verdünnt und dann mit Bromwasser gekocht, bis eine bleibende Färbung die vollständige Oxydation des Antimons anzeigte. Eine kleine Menge

Weinsäure wurde hinzugefügt, um die Fällung von basischem Salz zu verhindern. Die Lösung wurde filtriert und auf 250 ccm verdünnt; sie enthielt also 0.1024 g metallisches Antimon in 10 ccm.

Die Zinnlösung wurde in derselben Weise hergestellt, wie oben bei der Trennung des Kupfers von Zinn angegeben; sie enthielt 0.1031 g metallisches Zinn in 10 ccm.

Zur Darstellung der Kupferlösung wurden etwas mehr als 20 g Kupfersulfat $CuSO_4 + 5H_2O$ in Wasser gelöst, von einer geringen Menge unlöslichen Rückstandes abfiltriert und mit destilliertem Wasser auf 500 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung enthielten 0.1016 g metallisches Kupfer (gefunden durch direkten Versuch mittelst Elektrolyse der ammoniakalischen Weinsäurelösung).

Am geeignetsten für die Trennung erwies sich eine Lösung von 8 g Weinsäure, 30 ccm Ammoniak und 10 ccm der oben besprochenen Lösungen von Kupfer, Arsen, Antimon und Zinn. Eine Versuchsdauer von 5 Stunden und ein Strom von 0.8 ccm Knallgas pro Minute erwiesen sich als ausreichend, um eine vollständige, von den drei anderen Metallen absolut freie Fällung des Kupfers zu erzielen. Das Kupfer hat hierbei dasselbe Aussehen, wie bei der Trennung von Zinn, und wird auf dieselbe Weise gewaschen und getrocknet. Es ist jedoch absolut notwendig, die angegebenen Mengen Weinsäure und Ammoniak einzuhalten, weil sonst Antimon, bis zur Hälfte der vorhandenen Menge, gefällt werden kann.

In folgendem gebe ich die Einzelresultate:

1. Versuch.

8 g Weinsäure wurden in Wasser gelöst, 30 ccm Ammoniak zugefügt und die Lösung filtriert. Hierzu gab man je 10 ccm der oben erwähnten Lösungen von Arsen, Antimon, Zinn und Kupfer (0.1016 g in 10 ccm) und verdünnte die Lösung auf 175 ccm. Die fünfstündige Einwirkung eines Stromes von 0.8 ccm Knallgas ergab 0.1019 g metallisches Kupfer.

2. Versuch.

Angewandt wurden genau dieselben Mengen, wie in Versuch 1, unter Einhaltung derselben Bedingungen bezüglich Dauer und Stromstärke. Das Resultat ergab eine Abscheidung von 0.1010 g metallischen Kupfers, statt 0.1016 g.

Nachdem so die Trennung des Kupfers gelungen war, beschäftigte ich mich zunächst mit dem Cadmium, und zwar zuerst mit seiner Trennung vom Antimon, welche die meisten Schwierigkeiten zu bieten schien.

Cadmium von Antimon.

Die Antimonlösung war die oben angewandte. Die Cadmiumlösung war aus dem Nitrat hergestellt und enthielt 0.0916 g metal-

lisches Cadmium in 10 cbm (bestimmt durch elektrolytische Fällung in Cyankalilösung). Die einzige Schwierigkeit, welche bei dieser Trennung besteht, ist die, dafs der Strom schwach sein mufs, weil andererseits das Cadmium zu schwammig abgeschieden wird, um gehörig ausgewaschen werden zu können. Der Strom mufs daher die Nacht hindurch einwirken. Das abgeschiedene Cadmium ist nicht sehr glänzend und bildet gern hie und da zusammengeballte, schwammige Massen, welche jedoch ohne Verluste ausgewaschen werden können, wenn man beim Auf- und Abgiefsen des Waschwassers mit Vorsicht zu Werke geht. Die Schale mit dem Niederschlage wird nach dem Waschen mit Wasser vorsichtig getrocknet. Das Waschen mit Alkohol ist unnötig.

Es folgen die erhaltenen Resultate:

1. Versuch.

5 g Weinsäure werden in heifsem Wasser gelöst, 15 ccm Ammoniak zugefügt und die Lösung von den geringen Verunreinigungen der Weinsäure abfiltriert. 10 ccm der oben erwähnten Antimonlösung und ebensoviel der Cadmiumlösung (0.0916 g metallisches Cadmium) wurden zugegeben, das Ganze in die Platinschale gebracht, auf 175 ccm verdünnt und der Einwirkung des Stromes 16 Stunden (über Nacht) überlassen. Das Cadmium wurde mit heifsem Wasser gewaschen und getrocknet; es wog 0.0920 g.

2. Versuch.

Die Lösung war dieselbe, wie beim voraufgehenden Versuch. Der Strom lieferte 0.3 ccm Knallgas pro Minute. Nach einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden wog das abgeschiedene Cadmium 0.0925 g.

3. Versuch.

Die Lösung war dieselbe, wie beim letzten Versuch. Der Strom lieferte 0.4 ccm Knallgas pro Minute und fällte bei einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden 0.0925 g metallisches Cadmium.

Cadmium von Zinn.

Die Zinnlösung war in diesem Falle dieselbe, wie bei der Trennung von Arsen, Antimon und Zinn von Kupfer angegeben, und auch die später benutzten Probeflüssigkeiten, die Arsenlösungen (0.1009 g metallisches Arsen in 10 ccm), die Zinnlösungen (0.1031 g Zinn in 10 ccm) und die Antimonlösungen (0.1024 g Antimon in 10 ccm), waren ganz in derselben Weise hergestellt. Die Trennung bietet keine Schwierigkeiten, und das Metall scheidet sich in guter Form ab, wenn man die oben erwähnte Vorsichtsmafsregel beachtet, sich eines schwachen, aber lange Zeit einwirkenden Stromes zu bedienen. Das Metall wurde nur mit heifsem Wasser gewaschen und dann auf dem Rande einer heifsen Platte getrocknet.

1. Versuch.

5 g Weinsäure wurden in Wasser gelöst, 15 ccm Ammoniak zugegeben, dann 10 ccm der Zinnlösung und 10 ccm der Cadmiumlösung (0.0916 g). Die Flüssigkeit wurde in der Platinschale auf 175 ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes von 0.1 ccm Knallgas pro Minute 18½ Stunden lang ausgesetzt. Das abgeschiedene Cadmium wurde mit heifsem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 0.0914 g.

2. Versuch.

Die Bedingungen und angewandten Mengen waren hier ganz dieselben, wie bei dem letzten Versuch, aufser dafs der benutzte Strom 0.2 ccm Knallgas entwickelte und 18 Stunden einwirkte. Das Cadmium wog 0.0918 g.

Cadmium von Arsen.

Die benutzten Lösungen waren dieselben, wie vorher. Angewandt wurden 5 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak. Diese Mengenverhältnisse erwiesen sich als die geeignetsten bei allen Trennungen, bei denen nur zwei Metalle zugegen waren; demgemäfs wurde in diesem Falle auch in dem übrigen Teil der Arbeit an denselben festgehalten. Waren dagegen mehr als zwei Metalle zugegen, so erwies es sich als erforderlich, die Menge der Weinsäure und des Ammoniaks auf 8 g, bezw. 30 ccm zu erhöhen. Die Weinsäure wurde zuerst in Wasser gelöst, Ammoniak-, Arsen- und Cadmiumlösung zugegeben, die Flüssigkeit in die Platinschale gebracht, auf 175 ccm verdünnt und dann elektrolysiert. Der Niederschlag unterschied sich in keiner Weise von dem bei der Trennung des Cadmiums vom Zinn erhaltenen.

1. Versuch.

5 g Weinsäure wurden in Wasser gelöst, 15 ccm Ammoniak zugegeben, die Lösung filtriert und 10 ccm der Arsenlösung und 10 ccm der Cadmiumlösung (0.0916 g Cd) zugesetzt. Das Gemisch wurde in die Platinschale gebracht, auf 175 ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes von 0.3 ccm Knallgas pro Minute 16 Stunden lang ausgesetzt. Das abgeschiedene Cadmium wog nach dem Waschen und Trocknen 0.0913 g.

2. Versuch.

Angewandt wurden dieselben Mengen unter denselben Bedingungen, aufser dafs der Strom 0.2 ccm Knallgas pro Minute entwickelte. Das abgeschiedene Cadmium wog 0.0921 g.

Cadmium von Arsen, Antimon und Zinn.

Die zu elektrolysierende Lösung bestand aus einem Gemisch der Arsen-, der Antimon- und der Zinnlösung mit der Cadmiumlösung. Die Zugabe der Weinsäure wurde auf 8 g, die des Ammoniaks auf 30 ccm erhöht. Das von den drei anderen Metallen getrennte

Cadmium unterschied sich in keiner Beziehung von dem bei der Trennung von jedem einzelnen derselben erhaltenen. Es hatte dasselbe Aussehen und wurde auf dieselbe Weise gewaschen und getrocknet.

1. Versuch.

8 g Weinsäure wurden in Wasser gelöst, 30 ccm Ammoniak und je 10 ccm der Arsen-, Antimon-, Zinn- und Cadmiumlösung (0.0916 g Cd) zugegeben. Der Strom erzeugte pro Minute 0.25 ccm Knallgas, wirkte 18 Stunden ein und schied 0.0915 g metallisches Cadmium ab.

2. Versuch.

Die Bestandteile wurden in denselben Mengen angewandt, wie beim ersten Versuch. Der Strom, welcher 0.4 ccm Knallgas pro Minute entwickelte, wirkte 16 Stunden und schied 0.0920 g Cadmium ab.

3. Versuch.

Es wurden wieder dieselben Mengen angewandt; der Strom entwickelte 0.3 ccm Knallgas pro Minute und schied 0.0918 g metallisches Cadmium ab.

Nachdem so Cadmium und Kupfer bei Gegenwart von Arsen, Antimon und Zinn in ammoniakalischer Weinsäurelösung durch den elektrischen Strom abgeschieden worden waren, wandte ich meine Aufmerksamkeit zunächst dem Wismut zu.

Wismut von Arsen.

Die Wismutlösung wurde hergestellt durch Lösen von 5.8 g Wismutnitrat $Bi_2(NO_3)_3 + 3H_2O$ unter Zufügung von so viel Salpetersäure, dafs die Bildung basischer Salze verhindert wurde. Die Lösung wurde auf 400 ccm verdünnt und davon 10 ccm für die Bestimmung des Wismuts angewandt. Das durch den elektrischen Strom aus alkalischer Weinsäurelösung abgeschiedene Metall wog 0.0518 g. Von jetzt an wurde in der Weise einheitlich verfahren, dafs man 5 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak zugab, wenn zwei Metalle, und 8 g Weinsäure und 30 ccm Ammoniak hinzufügte, wenn vier Metalle zugegen waren.

Wismut von Arsen.

Die Lösung wurde hergestellt, wie in allen vorhergehenden Fällen, überhaupt die ganze Operation in derselben Weise geleitet, bis auf die Dauer des Auswaschens. Das aus alkalischer Weinsäurelösung abgeschiedene Wismut setzt sich nämlich nicht so fest auf der Platinschale ab, wie Cadmium oder Kupfer. Infolgedessen mufste das Auswaschen sehr vorsichtig geschehen. Trocknet man zu lange, so scheint sich das Metall schon bei sehr geringer Hitze zu oxydieren. Demgemäfs wurde nach der vollständigen Abscheidung die

Anode herausgenommen, die Flüssigkeit vorsichtig und schnell von dem abgeschiedenen Wismut dekantiert und das Waschwasser vorsichtig auf- und abgegossen. Diese Operation wurde drei- bis viermal wiederholt, worauf ebenfalls drei- bis viermal mit absolutem Alkohol nachgewaschen wurde. Die Schale wurde auf eine sehr mäfsig erwärmte Platte gesetzt und die Verdunstung des Alkohols durch leichtes Blasen befördert. Man wendet vorteilhaft für die Abscheidung des Wismuts einen schwachen, längere Zeit einwirkenden Strom an; andernfalls ist der Niederschlag zu schwammig und läfst sich schwer auswaschen.

Versuch.

Die Lösung enthielt 5 g Weinsäure, 15 ccm Ammoniak, 0.1009 g metallisches Arsen und 0.0518 g Wismut. Sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der angewandte Strom, welcher 0 3 ccm Knallgas pro Minute erzeugte, fällte bei einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden 0.0514 g metallisches Wismut.

Wismut von Antimon.

Die Arbeitsweise war auch in diesem Falle genau dieselbe, wie bei der Trennung des Wismuts vom Arsen angegeben. Das gefällte Metall unterschied sich weder in seinem Aussehen, noch in der Art der Abscheidung von dem bei Gegenwart von Arsen erhaltenen.

Versuch.

Die Lösung enthielt 5 g Weinsäure, 15 ccm Ammoniak, 0.1024 g metallisches Antimon und 0.0518 g metallisches Wismut; sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher pro Minute 0.22 ccm Knallgas entwickelte, schied bei einer Einwirkungsdauer von 16½ Stunden 0.0513 g metallisches Wismut ab.

Wismut von Zinn.

Der Vorgang war hier genau derselbe, wie bei der Trennung von Antimon oder Arsen von Wismut. Das abgeschiedene Wismut wurde, wie oben, behandelt und hatte genau dasselbe Aussehen.

Versuch.

Die Lösung enthielt 5 g Weinsäure, 15 ccm Ammoniak, 0.1031 g metallisches Zinn, 0.0518 g metallisches Wismut und wurde mit destilliertem Wasser auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher 0.2 ccm Knallgas pro Minute entwickelte, schied bei einer Einwirkungsdauer von 16½ Stunden 0.0514 g metallisches Wismut ab.

Wismut von Arsen, Antimon und Zinn.

Die Arbeitsweise war auch hier genau so, wie vorher; das Wismut schied sich ebensoleicht und in ebenso reiner Form ab, wie bei der Trennung von jedem einzelnen der drei Metalle.

Versuch.

Die Lösung enthielt 0.0518 g Wismut, 0.1009 g Arsen, 0.1024 g Antimon, 0.1031 g Zinn, 8 g Weinsäure und 30 ccm Ammoniak; sie wurde auf 175 ccm verdünnt und 16½ Stunden lang einem Strome ausgesetzt, welcher pro Minute 0.2 ccm Knallgas entwickelte. Nach dem Waschen und Trocknen wog das Wismut 0.0513 g.

Nachdem sich die angegebene Methode bei Kupfer, Cadmium und Wismut bewährt hatte, wandte ich dieselbe nun auf das Studium des Quecksilbers (in der Oxydform) an. Die Lösung wurde hergestellt durch Auflösen von 6.88 g Quecksilberchlorid in destilliertem Wasser und auf 500 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung enthielten 0.0933 g metallisches Quecksilber. Zuerst wurde ausgeführt die Trennung des

Quecksilber von Zinn.

Es war nach meiner Ansicht zweifelhaft, ob sich die Quecksilberverbindung in alkalischer Weinsäurelösung bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak überhaupt vollständig lösen würde. Ich fand jedoch, dafs, wenn die Quecksilberchloridlösung vor der Zugabe von Ammoniak mit der Weinsäurelösung gemischt wird, eine Störung kaum zu befürchten ist, obgleich sich auch dann in einigen Fällen die Doppelverbindung (Merkurammoniumverbindung) bildete, besonders, wenn die Lösungen nicht verdünnt genug waren. Verfährt man jedoch mit der nötigen Sorgfalt, so kann auch die Quecksilberlösung zuletzt zugegeben werden. Wenn die Lösung gehörig verdünnt ist und das Quecksilbersalz unter fortwährendem Rühren zugegeben wird, so bleibt alles ganz schön in Lösung. Die Quecksilber- und die Zinnlösung wurden dann mit Weinsäure und Ammoniak versetzt, die Lösung verdünnt und der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Die Fällung geht ganz schnell von statten, besonders bei Anwendung eines schwachen Stromes. Das abgeschiedene Metall bildet einen glänzenden Überzug mit leichter Neigung zur Tropfenbildung. Das Quecksilber wird mit heifsem Wasser drei- oder viermal gewaschen und dann getrocknet, indem man die Schale in die warme Hand nimmt und vorsichtig hineinbläst, um die Verflüchtigung zu befördern. Versucht man die Schale auf einer warmen Platte zu trocknen, so läuft man Gefahr, dafs sich ein Teil des Quecksilbers mit verflüchtigt.

Versuch.

10 ccm Quecksilberlösung (0.0933 g Hg) und 10 g Zinnlösung, 5 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak wurden zu einer Lösung von 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher 0.2 ccm Knallgas pro Minute entwickelte, schied bei sechsstündiger Einwirkung 0.0930 g Quecksilber ab.

Quecksilber von Arsen.

Der eingeschlagene Weg war hier genau derselbe, wie bei der Trennung des Quecksilbers von Zinn. Die Zinnlösung wurde nur durch die Arsenlösung ersetzt.

Versuch.

Die Lösung enthielt 0.0933 g Quecksilber, 0.1009 g Arsen, 5 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak; sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher 0.33 ccm Knallgas entwickelte, schied bei einer Einwirkung von 5 Stunden 0.0928 g metallisches Quecksilber ab.

Quecksilber von Antimon.

Versuch.

Die Lösung enthielt 0.1024 g Antimon, 5 g Weinsäure, 15 ccm Ammoniak; sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher pro Minute 0.5 ccm Knallgas entwickelte, schied bei einer Einwirkungsdauer von 6 Stunden 0.0932 g metallisches Quecksilber ab.

Quecksilber von Arsen, Antimon und Zinn.

Die Lösung wurde hergestellt, wie bei den drei vorhergehenden Trennungen, abgesehen von der gröfseren Zugabe von Weinsäure und Ammoniak. Die Art der Abscheidung des Quecksilbers geschah hier in etwas anderer Form. Ein Teil desselben lag, wie in den anderen Fällen, als glänzender Überzug den Wandungen der Schale an; ein ganz beträchtlicher Teil des Metalls dagegen hatte sich zu ganz kleinen, fast pulverförmigen Tropfen vereinigt, ein Umstand, der das Auswaschen äufserst schwierig gestaltete. Der flüssige Inhalt der Schale wird nach dem Herausnehmen der Anode vorsichtig von dem Pulver abgegossen, dann wird kochendes Wasser zugegeben, die Wandungen werden damit durch Umschwenken abgespült und wiederum sorgfältig dekantiert. Diese Operation wird sechs- oder siebenmal wiederholt, indem man die letzten Tropfen nicht mit abgiefst, um Verluste an Quecksilber zu vermeiden. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmafsregel ist es nicht schwer, gute Resultate zu erhalten, die geringste Übereilung hat dagegen Quecksilberverluste zur Folge. Bleibt viel Wasser bei dem Quecksilber zurück, so ist natürlich die Verflüchtigung desselben mittelst der Wärme der Hand äufserst lästig, jedoch das einzig sichere Verfahren.

1. Versuch.

Die Lösung enthielt 0.0933 g Quecksilber, 0.1009 g Arsen, 0.1024 g Antimon, 0.1031 g Zinn, 8 g Weinsäure und 30 ccm Ammoniak; sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher 0.5 ccm Knallgas in der Minute entwickelte, schied bei einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden 0.0935 g Metall ab.

2. Versuch.

Die Bedingungen waren dieselben, wie beim ersten Versuch. Der S entwickelte 0.4 ccm Knallgas und schied 0.0935 g Quecksilber ab.

Die Trennung des Bleies von Arsen, Antimon und Zinn l ich bisher noch nicht in Angriff genommen.

Zum Schlufs möchte ich Herrn Prof. Dr. EDGAR F. SMITH, dessen Anregung hin die obige Untersuchung unternommen und u dessen Aufsicht sie zu Ende geführt wurde, meinen verbindlich Dank aussprechen.

University of Pennsylvania, den 1. Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1893.

Die Umwandlung des gelben Phosphors in den roten.

Von

J. W. Retgers.

Vor kurzer Zeit habe ich nachgewiesen,[1] dafs die gewöhnlich als „amorpher Phosphor“ bezeichnete Modifikation dieses Elementes feinkrystallinisch und doppelbrechend ist.

Herr Muthmann[2] hat meine Beobachtungen, welche ich nur an dem käuflichen Produkt anstellte, wiederholt und sie, was die Hauptsache betrifft, bestätigt gefunden, so dafs es jetzt wohl feststeht, dafs das Produkt, welches man täglich im Laboratorium und in der Technik „amorpher Phosphor“ nennt, eine krystallinische Substanz ist, und dafs man das Wort „amorph“ deshalb besser vermeidet und nur von „rotem Phosphor“ spricht.[3]

---

[1] *Diese Zeitschr.* [1893] **3**, 399.

[2] *Diese Zeitschr.* [1893] **4**, 303.

[3] Dafs, wie Herr Muthmann behauptet, der Ausdruck „roter Phosphor“ „ohnehin gebräuchlicher“ sei, kann ich nicht zugeben. Die Bezeichnung „amorpher Phosphor“ erfreut sich bis jetzt noch des lebhaftesten Gebrauchs in allen chemischen Lehrbüchern. Dafs Forscher, wie Rammelsberg (*Krystallographische Chemie*) und Lehmann (*Molekularphysik*), welche mit krystallographischen und mikroskopischen Untersuchungen vertraut sind, ihn vermeiden und vorsichtshalber nur von „rotem Phosphor“ sprechen, ist selbstverständlich. In den gröfseren chemischen Lehrbüchern dagegen, wie z. B. in dem ausführlichen Gmelin-Krautschen, wird der Ausdruck „amorpher Phosphor“ oft sogar mit Vorliebe benutzt. Dafs Herr Michaelis in der jüngsten Auflage des Graham-Ottoschen Lehrbuchs das Wort „roter Phosphor“ ausschliefslich benutzt, wie Herr Muthmann behauptet, ist nicht richtig, denn schon beim flüchtigen Durchsehen trifft man hier den Ausdruck „amorpher Phosphor“ zahlreiche Male an, wie z. B. im 2. Bande auf den Seiten 298, 323, 415, 419, 426, 440, und im 4. Bande (Supplement) auf Seite 1517. — Sogar in den modernsten Lehrbüchern wird noch immer von „amorphem Phosphor“ neben „rotem Phosphor“ gesprochen, wie z. B. in Ostwald, *Allg. Chemie* [1891] **1**, 100 u. 982, und in Dammer. *Anorganische Chemie* [1892] **1**, 527. — Dies alles gilt nur für die gröfseren Handbücher; in den kleineren Lehrbüchern, wie z. B. Richter, Arendt etc., trifft man den unrichtigen Ausdruck fortwährend an. Das Wort „amorpher Phosphor“ wird also heutzutage noch s e h r f l o t t gebraucht, und ein nachdrücklicher Hinweis auf das Verwerfliche desselben kam mir nicht überflüssig vor.

Die beiden französischen Forscher TROOST und HAUTEFEUILLE haben im Jahre 1874 eine Untersuchung[1] publiziert über den roten Phosphor, welcher sich bei längerem Erhitzen des gelben bei hoher Temperatur bildet, und gefunden, dafs das umgewandelte Produkt aus zwei Teilen bestand: einer prachtvoll rot gefärbten Substanz mit glasigem Bruch und einer dunkleren, grauviolettartigen Masse. Die beiden Forscher sprechen in ihrer ganzen Arbeit nicht von amorph, sondern nur von „cassure vitreuse“ und „cassure conchoïde“ und haben leider die wichtige optische Prüfung versäumt. Weil ich auf den muscheligen Bruch als Kriterium für Amorphie wenig Wert lege (weil, wie ich schon mehrmals hervorhob, mehrere ausgezeichnet krystallinische Körper muschelig wie Glas brechen)[2], so glaubte ich anfangs nicht anders, als dafs die zwei Modifikationen nur verschiedene Ausbildungsweisen einer und derselben Substanz sein würden.

Herr MUTHMANN hat den Versuch der beiden französischen Forscher wiederholt und den hellrot gefärbten Phosphor einfach brechend gefunden, was in Verbindung mit dem muscheligen Bruch ihm Veranlassung giebt, diesen Körper als echt amorph zu bezeichnen.

Vorher sei es mir gestattet, darauf hinzuweisen, dafs dieser „hellrote Phosphor“ ein ganz anderes Produkt ist als das im täglichen Leben „amorpher Phosphor“ genannte. Letzterer ist das Jedem bekannte chokoladenfarbige, fast undurchsichtige Pulver.

---

[1] *Compt. rend.* [1874] 78, 748.

[2] Zwar spricht das Fehlen eines muscheligen Bruches, also das Auftreten deutlicher Spaltungsdurchgänge, bestimmt gegen Amorphie, nicht aber das Vorkommen desselben dafür. — Zu den früher (*diese Zeitschr.* [1893] **4**, 425), angeführten Beispielen läfst sich noch das Eis fügen. Auch dies bricht wie Glas mit dem schönsten muscheligen Bruch. Wäre es nicht doppeltbrechend, sondern regulär, so würde man ein Stück Eis auf Grund des glasigen Bruches und der Isotropie für eine amorphe Substanz halten. — Der stärkste Beweis, wie wenig Wert dieser „muschelige Bruch“ gerade in unserem Falle hat, liefert die Thatsache, dafs nicht blofs der hellrote Phosphor, sondern auch der dunkel grauviolette Phosphor, welcher also sicher krystallinisch ist, einen „cassure conchoïde“ hat. — „Dieser rote Phosphor (der Herren TROOST und HAUTEFEUILLE) im krystallisierten Zustande erscheint im kompakten Zustande violett-schwarz, vom Aussehen eines geschmolzenen Körpers mit muschelförmigem Bruch und (rot) durchscheinenden Rändern.“ (GRAHAM-OTTO [1881] **2**, 296). Aus dieser Beschreibung kann jeder sehen, wie ein feinkrystallinisches Aggregat einem amorphen Körper täuschend ähnlich sehen kann. Wird hierbei das Mikroskop und das polarisierte Licht nicht benutzt, so bleibt alles bei Vermutungen.

Dafs dieses käufliche Produkt, wie Herr MUTHMANN sich ausdrückt, eine „Mischung von krystallinischem und amorphem Phosphor" ist, kann ich nicht zugeben. In dem mir zur Verfügung stehenden roten Phosphor des Handels fand ich das meiste fast ganz undurchlässig für das Licht, die vereinzelten ganz dünnen dunkelkarmoisinroten Teilchen wirkten jedoch sämtlich auf das polarisierte Licht; hellrotes isotropes Material fand ich nicht darin. Jedoch auch Herr MUTHMANN giebt an, nur einmal in drei Mustern des käuflichen Produktes isotrope Partikelchen angetroffen zu haben. Es kann also höchstens nur als „in Spuren auftretend" bezeichnet werden.[1]

Da ich jedoch begierig war, den hellroten, einfach brechenden Phosphor kennen zu lernen, habe ich den Versuch des langdauernden Erhitzens des gelben Phosphors in einer zugeschmolzenen Glasröhre wiederholt und das hierbei auftretende Produkt mikroskopisch und optisch untersucht.

Ich habe diese Untersuchung verbunden mit einer anderen, nämlich derjenigen aller Umwandlungsstadien des gelben in den roten Phosphor, besonders der so interessanten ersten Anfänge des Rotwerdens, welche, soviel mir bekannt, noch nicht untersucht sind. — Weil diese ersten Umwandlungserscheinungen gerade für die richtige Interpretation der später bei hoher Temperatur erfolgenden wichtig sind, erlaube ich mir, sie vorangehen zu lassen.

Meine jetzige Arbeit zerfällt also in zwei Teile:

1. die Untersuchung der Umwandlung des gelben in den roten Phosphor bei allmählich gesteigerter Temperatur;

2. die Untersuchung der zwei Modifikationen des roten Phosphors, welche bei hoher Temperatur entstehen (der hellrote isotrope und der fast undurchsichtige chokoladenfarbige).

---

§ 1. Die Umwandlung des gelben Phosphors bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Um die ersten Anfangsstadien dieser Umsetzung unter dem Mikroskop verfolgen zu können, bin ich etwas abgewichen von der gewöhnlich befolgten Methode des Erhitzens in zugeschmolzenen Glas-

[1] Es ist dies auch selbstverständlich, weil technisch der rote Phosphor jedenfalls ziemlich stark und andauernd erhitzt wird, um den gelben Phosphor möglichst vollständig umzusetzen, so dafs hier das hellrote Produkt, welches nach TROOST und HAUTEFEUILLE bei 500° C. gänzlich verschwunden ist, nicht oder nur in Spuren auftreten kann.

röhren, welche vorher mit CO_2 gefüllt werden. Sie geben wegen ihrer Krümmung ein höchst undeutliches mikroskopisches Bild. Die Zertrümmerung zu Scherben ist wegen der Entzündlichkeit des Phosphors hier sehr mifslich.

Ich brauchte zu meinem Zwecke den Phosphor in einer ganz dünnen Schicht, um hierin die Erhitzung vorzunehmen.

Nach einigen vergeblichen Versuchen habe ich mich für folgendes einfache Verfahren entschieden. Ein kleines Stück (vorher getrockneten) gelben Phosphors von der Gröfse eines Stecknadelknopfes wird zwischen zwei Objektgläsern bei möglichst gelinder Hitze eingeschmolzen und letztere kräftig zusammengeklemmt. Der Phosphor bildet dann eine äufserst dünne Schicht von 1—2 cm Durchmesser zwischen den Gläsern, welche man jetzt in der Zange dreist über der freien Flamme erhitzen kann, ohne Verbrennung zu befürchten. Zwar bildet sich weit um die Phosphorschicht ein dünner Ring, in welchem Oxydation stattfindet (er leuchtet im Dunkeln und besteht aus gelbrotem P_4O und weifsem P_2O_3), weil hier der Phosphordampf mit der Luft in Berührung kommt. Dies schadet aber dem centralen Teil, welcher vollkommen vor Oxydation geschützt ist, nicht. Man kann also hier seine volle Aufmerksamkeit den Umwandlungen durch die Wärme zuwenden, ohne zu fürchten, dafs das Bild durch Oxydationserscheinungen getrübt wird. — Man legt ohne jede Gefahr nach jeder Erhitzung die beiden Objektgläser (welche natürlich immer aufeinander bleiben müssen, was sie auch schon wegen der klebrigen Natur des Phosphors thun) unter das Mikroskop.

Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, dafs man das umständliche Einschmelzen in Glasröhren umgeht und in kurzer Zeit Dutzende von Präparaten machen kann.

Ein Nachteil dieser Methode ist, dafs man wegen der grofsen Dicke des oberen Objektglases nicht die stärkste Vergröfserung anwenden kann, weil man das stärkste Objektiv dem Phosphor nicht genug nähern kann. Ein dünnes Deckgläschen wäre hier besser, dies kann jedoch nur vorsichtig auf den geschmolzenen Phosphor gedrückt werden. Es verträgt nur ganz schwaches Erhitzen, denn, weil es wegen Gefahr des Zerbrechens nicht kräftig genug geklemmt werden kann, lüftet es sich oft bei der Dampfbildung des Phosphors und giebt so Veranlassung zur Entzündung.[1]

---

[1] Bei dieser Gelegenheit erwähne ich, dafs man bei diesen Versuchen nicht zu ängstlich zu sein braucht in Bezug auf die Verbrennung des Phosphors. Wenn es auch hinsichtlich der Sauberkeit des Arbeitens möglichst zu vermeiden

Die Methode des Erhitzens des Phosphors zwischen zwei Objektgläsern läfst uns jedoch bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes des Phosphors im Stich, weil hier der Phosphordampf rasch entweicht. Hier sind wir also gezwungen, die Methode des zugeschmolzenen Glasrohres zu benutzen.

Ich habe deshalb meine Untersuchungen über die allmähliche Änderung des Phosphors durch die Wärme in drei Teile geteilt:

a) Beobachtungen an dem farblosen geschmolzenen Phosphor (Phosphor geklemmt zwischen Objektglas und Deckglas; sehr schwache Erwärmung zwischen 44 und 100 bis 150°).

b) Beobachtungen bei stärker erhitztem Phosphor. (Phosphor geklemmt zwischen zwei Objektgläsern; Erwärmung des Phosphors bis in der Nähe des Siedepunktes 250° C.)

c) Beobachtungen an Phosphor, welcher zum oder über den Siedepunkt erhitzt war (Phosphor in einer zugeschmolzenen Glasröhre).

Ich fing meine Versuche mit der Darstellung vollkommen farblosen Phosphors an, indem ich den immer etwas gelb gefärbten Handelsphosphor unter einer wässerigen Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure längere Zeit schmolz. Durch dieses bekannte Wöhlersche Reinigungsverfahren wurde der Phosphor fast vollkommen farblos, nur in etwas dickeren Teilen hatte er einen schwachen Stich ins Gelbe. Man kann ihn durch Rühren in kaltem Wasser zu Kügelchen von der gewünschten Gröfse (ca. 1 mm Durchmesser) zerkleinern, oder jedesmal mit einem Messer ein kleines Fragment abschneiden.

Schmilzt man ein Körnchen dieses Phosphors zwischen Objekt- und Deckglas bei möglichst gelinder Hitze ein, so bildet es eine farblose flüssige Schicht, die bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleibt, weil bekanntlich Phosphor die Eigenschaft des Überschmelzens in hohem Grade besitzt. Um ihn rasch erstarren zu lassen, bringt man einen Tropfen Äther auf das Deckglas und

---

ist, so ist es mir dennoch oft vorgekommen, dafs der Phosphor zwischen den Gläsern herausquoll und sich an der Luft entzündete. Dies hat jedoch weiter keine schädlichen Folgen, weil die Verbrennung sich zwischen den Gläsern nicht weiter fortpflanzen kann. Sie hört also bald auf. Jedoch sogar im allerschlimmsten Falle, wenn das Glas bei dem Erhitzen zerspringt, verläuft die Verbrennung des sämmtlichen Phosphors ohne jede Gefahr, weil man immer nur winzig kleine Stückchen Phosphor angewandt hat.

erzeugt durch Blasen eine kräftige Kälte,[1] die den Phosphor bald zum Erstarren bringt. Durch Drücken auf das Deckglas kann man sehen, ob der Phosphor fest geworden ist, indem die Konturen der Schicht sich dann nicht mehr ändern. Denn beobachten kann man den Übergang von flüssigem in festen Phosphor nicht. Während fast immer bei einer Schmelze der flüssige Zustand klar, der starre trüb ist, indem sich ein Aggregat oder Filz von Krystallen bildet, ist dies beim Phosphor nicht der Fall. Er erstarrt vollkommen durchsichtig, wie ein amorpher Körper, z. B. wie geschmolzener Kanadabalsam. Es ist dies zugleich ein höchst lehrreiches Beispiel, wie man sich bei dem Studium der Amorphie in acht nehmen mufs. Wenn man nicht wüfste, dafs der farblose Phosphor, z. B. aus Lösungen, leicht krystallisiert (in Rhombendodekaedern), würde man den aus dem Schmelzflufs erstarrten Phosphor einfach für einen amorphen Körper halten, besonders weil uns hier wegen der Zugehörigkeit zum regulären System das polarisierte Licht im Stiche läfst. Diese Schwierigkeit ist keine übertriebene, denn der farblose Phosphor ist thatsächlich mehrmals für amorph gehalten worden. Sowohl Mitscherlich,[2] als später Hittorff[3] haben dies gethan, und letzterer hat sogar den farblosen „amorphen" Phosphor mit dem amorphen Selen verglichen.

Dafs dennoch der farblose Phosphor krystallinisch ist, dafür sprechen nicht nur die zahlreiche Male von verschiedenen Forschern beobachteten, sowohl aus dem Schmelzflufs, als aus Lösungen, oder durch Sublimation erhaltenen, oft grofsen Krystalle (siehe z. B. Rammelsberg *Kryst.. Chem.* **1**, 92), sondern man braucht nur eine Phosphorstange durchzubrechen, um die grofsblätterige Struktur (sie sieht aus, wie eine zerbrochene Zinkstange) zu beobachten. Jedoch auch aus Lösungen kann man leicht durch eigene Versuche Phosphorkrystalle erhalten. Der Phosphor krystallisiert sehr leicht aus warmen konzentrierten Lösungen durch Abkühlen, sehr schwer dagegen

---

[1] Oder man zerstäubt Äther unten gegen die Glasplatte aus einer der bekannten Zerstäubungsflaschen oder „Rafraîchisseurs", wie sie zur Zerstäubung kölnischen Wassers gebraucht werden. Es ist dies im allgemeinen eine gute Methode zur Erzeugung einer kräftigen Kälte bei mikroskopischen Arbeiten. Ein Tropfen Wasser läfst sich so z. B. rasch in Eis umwandeln, dessen Struktur man unter dem Mikroskop beobachten kann. Auch zur Erzeugung von Kryohydraten behufs ihrer optischen Untersuchung ist es zu empfehlen. Für sehr niedrige Kältegrade kann man einen feinen Strom CO_2 aus flüssiger Kohlensäure gegen die Glasplatte strömen lassen.

[2] Rammelsberg, *Krystallogr. Chem.*, 1, 90. — [3] *Pogg. Ann.* **84**, 214.

durch Verdampfen des Lösungsmittels (es bleiben hierbei fast immer nur Tropfen Phosphor zurück), ebenso wie aus dem Schmelzflufs.

Aus den Lösungen krystallisiert der Phosphor fast ausnahmslos in Rhombendodekaedern, der altbekannten Hauptform dieses Elementes. Um sie rasch zu erzeugen, verfährt man am besten wie folgt: Ein 1 mm kleines Stückchen Phosphor wird auf das Objektglas gelegt, mit möglichst wenig des Lösungsmittels, z. B. Schwefelkohlenstoff, befeuchtet, mit einem Deckglas unter gelinder Erwärmung flachgedrückt. Tritt die Krystallisation nicht ein, so bringt man einen Tropfen Äther auf das Glas und kühlt ab durch Blasen. Die so entstehenden Rhombendodekaeder sind fast immer säulenförmig entwickelt nach einer krystallographischen Axe, so dafs sie anisotropen Krystallen, z. B. tetragonalen Säulen mit Deuteropyramiden äufserst ähnlich sehen. Eine Untersuchung im polarisierten Licht zeigt, dafs sie ungeachtet ihrer säulenförmigen Entwickelung vollkommen isotrop, also sicher regulär sind.

Diese Neigung des Phosphors, nach einer Axe stark verlängerte Rhombendodekaeder zu bilden, hat jüngst Veranlassung zur Aufstellung einer neuen „rhombischen" Phosphormodifikation gegeben. Herr VERNON[1] beschreibt nämlich als solche einen aus „rhombischen Prismen" bestehenden farblosen Phosphor, der sich aufserdem nur durch ganz geringe physikalische Unterschiede (Schmelzpunkt 45.3° C. statt 44.3° C, spez. Gew. 1.827 statt 1.818) von dem gewöhnlichen regulären Phosphor unterscheiden soll. Weil die Krystalle weder gemessen, noch im polarisierten Lichte beobachtet sind, so ist es wohl sicher, dafs Herr VERNON hier die bei dem Phosphor ganz gewöhnlichen säulenförmigen Rhombendodekaeder unter Händen gehabt hat, und dafs deshalb dieser neu aufgetauchte „rhombische Phosphor" ruhig zu streichen ist.[2]

---

[1] *Phil. Mag.* [1891] **32**, 365.

[2] Wie dieses auch schon ARZRUNI (*Phys. Chem. d. Kryst.*, 320) vermutet. Es sei dieser „rhombische Phosphor" zugleich als warnendes Beispiel angeführt, wie gefährlich das Versäumen der doch so leichten Untersuchung im polarisierten Lichte bei den krystallinischen Erzeugnissen der Laboratorien ist. — Ein diesem Falle fast vollkommen ähnliches Beispiel liefert das reguläre Zinntetrajodid SnJ_4, welches auf Grund einiger säulenförmig entwickelter Krystalle von NORDENSKIÖLD als rhombisch beschrieben ist, während eine einfache Untersuchung zwischen gekreuzten Nicols diese Säulen als nach einer Axe verlängerte Pentagondodekaeder hatte erkennen lassen, wie sie denn auch schon längst zuvor von GROTH richtig als regulär beschrieben worden sind. (Siehe meine Notiz hierüber im *Zeitsch. Kryst.*, **22**.) Diese säulen- oder nadelförmige Ausbildung

Obwohl sich regelmäfsig ausgebildete, also „kurze“, Rhombendodekaeder des Phosphors ebenfalls oft abscheiden, so ist doch die normale krystallinische Ausbildung des Phosphors die eines Skelettes, aus langen isotropen Nadeln bestehend, die sich oft rechtwinklig kreuzen und so ein Netzwerk bilden, das bisweilen auch körnig (wie aus lauter kleinen Eiern bestehend) aussieht, immer jedoch zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleibt.

Als Lösungsmittel wurden von mir benutzt: Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol, Alkohol, Äther, Petroleum, Jodmethylen (giebt sehr schöne Phosphorkrystalle). In sehr flüchtigen Flüssigkeiten, die den Phosphor nur schlecht lösen, wie z. B. Alkohol, Äther und Benzol, gelang die Krystallisation des Phosphors nicht gut. Petroleum gab nur kleine Dodekaeder. Ausgezeichnete Krystalle bekommt man aus Schwefelkohlenstoff und aus Jodmethylen. Recht gut krystallisiert der Phosphor, wie schon Mitscherlich nachwies, aus flüssigem Schwefelphosphor. Auch dies läfst sich ganz leicht unter dem Mikroskop, wie folgt, beobachten: Ein Körnchen Phosphor wird mit ein wenig Schwefelblumen bestreut und unter dem Deckglase schwach erwärmt. Beide Elemente verbinden sich äufserst leicht zu einer gelben Flüssigkeit, welche die Eigenschaft hat, sowohl Schwefel als Phosphor reichlich zu lösen und beim Abkühlen auskrystallisieren zu lassen. Bei Überschufs von Schwefel krystallisieren die spitzen, rhombischen, blafsgelben, polarisierenden Schwefelpyramiden aus, bei Überschufs von Phosphor die farblosen, isotropen, langen Phosphorrhombendodekaeder.[1]

---

regulärer Krystalle scheint, obwohl selten, doch häufiger vorzukommen, als man denkt. Das längst bekannte beste Beispiel dafür ist das als dünne Haare entwickelte, reguläre Kupferoxydul (Kupferblüte, Chalkotrichit).

[1] Es sei mir noch gestattet, darauf hinzuweisen, wie man alle diese Krystallisationen des Phosphors ganz ruhig ohne jede Gefahr unter dem Mikroskop beobachten kann, wie man denn überhaupt manche als gefährlich verschrieene Substanz mikroskopisch beobachten kann. Die vollkommene Abwesenheit von Gefahr beruht hier eben auf den winzigen Quantitäten, die man anwendet, so dafs sogar in den schlimmsten Fällen, wenn Entzündung oder sogar Explosion (welche bei den grofsen Quantitäten, womit man gewöhnlich im Laboratorium arbeitet, die schwersten Folgen haben können) stattfindet, diese ohne Schaden verläuft. — Gewöhnlich meint man jedoch das Gegenteil und will ein feines Instrument, wie das Mikroskop, nicht mit gefährlichen chemischen Produkten in Berührung bringen. Diese Angst ist vollkommen unbegründet. Ja, ich glaube, dafs man im Gegenteil eben die gefährlichsten Experimente, die man sonst nur, mit Maske und Brille geschützt, vorzunehmen wagt, ganz ruhig mit winzigen Quantitäten zwischen Objekt- und Deckglas anstellen kann und hierdurch leicht zahlreiche

Obwohl das Dodekaeder die beliebteste Form des Phosphors ist, ist dennoch auch manchmal das Oktaeder angegeben. In allen Lehrbüchern ist die alte PELLETIERsche Angabe verbreitet, dafs Phosphor aus ätherischen Ölen als Oktaeder krystallisiert. Weil diese sehr alte Beobachtung,[1] soviel mir bekannt, niemals verifiziert worden ist, habe ich sie zu wiederholen versucht. Ich bediente mich hierfür der folgenden vier flüchtigen Öle: Terpentinöl, Anisöl, Zitronenöl und Bittermandelöl. Die Löslichkeit des Phosphors in allen diesen ist jedoch eine sehr geringe, so dafs man um den Rand der abgekühlten Phosphorschicht, die in dem Öl zwischen Deck- und Objektglas liegt, erst nach längerer Zeit klare Phosphorkrystalle bekommt. (Terpentinöl und Zitronenöl geben gute, Anisöl und Bittermandelöl keine, oder undeutliche Phosphorkrystalle.) Diese sind jedoch immer Rhombendodekaeder, oder dessen Kombination mit dem Würfel. Oft traten die bekannten langgezogenen Dodekaeder auf. Oktaeder bekam ich jedoch niemals. Vorläufig kann ich also die PELLETIERsche Beobachtung nicht bestätigen und glaube kaum, dafs Phosphor überhaupt in selbständigen Oktaeder auftreten kann. Vielleicht beruhen die PELLETIERschen Phosphor-„Oktaeder" auf einer ähnlichen ungenauen Beobachtung wie die Salmiak-„Oktaeder" (s. ARZRUNI 319). Vielleicht hat man die vierflächige Dodekaederendigung für ein Oktaeder angesehen, ebenso wie man beim Salmiak den vierflächigen Trapezoederkopf für ein Oktaeder gehalten hat.

Ich will noch einmal aufmerksam machen auf das vorhin beschriebene krystallinische Aggregat (ein Filz von Dodekaedernadeln), welches der aus warmen Lösungen durch Abkühlung entstandene Phosphor zeigt. Dieses bildet, wie es bei einem derartigen Aggregat natürlich ist, für das unbewaffnete Auge eine weifse trübe Masse. Vielleicht, dafs hierauf auch die bisweilen beobachtete Erstarrung des Phosphors als ein „Aggregat faseriger Bündel" zurückzuführen sei, wie dies z. B. von H. ROSE[2] beobachtet worden ist. Ich habe den Versuch dieses Forschers wiederholt, konnte aber den faserigen Phosphor nicht erhalten, wie denn auch ROSE selbst angiebt, dafs der Versuch (Schütteln des durch Kochen in Kalilauge gereinigten und lange Zeit flüssig bleibenden Phosphors) mehrmals mifslang.

---

wertvolle neue Beobachtungen (z. B. auch für die Technik wichtige Darstellungsweisen) machen kann.

[1] Ich habe diese ursprüngliche Angabe PELLETIERS trotz längeren Suchens nicht finden können, weifs also nicht, welche ätherische Öle er gebraucht hat.

[2] *Pogg. Ann.* **32**, 469.

Obwohl ich ihn also auf diese Weise vergeblich zu erhalten versuchte, bekam ich den milchweifsen, trüben Phosphor zufälligerweise ganz gut bei der Erstarrung des Phosphors aus Benzol. Schmilzt man ein Phosphorkörnchen mit etwas Benzol zwischen Deck- und Objektglas ein, so löst sich der Phosphor kaum merkbar hierin, erstarrt aber ausnahmslos milchweifs und trübe (bei durchfallendem Licht rauchbraun). Betrachtet man diesen unter dem Mikroskop, so sieht man deutlich, dafs man es hier mit einem strahligen Aggregat der säulenförmigen Dodekaeder zu thun hat. Zwischen gekreuzten Nicols sind sie vollständig isotrop. Schmilzt man einen Teil des erstarrten Phosphors, so dafs noch ein Rest der trüben Masse übrig bleibt, so kann man sehr schön die Krystallisation unter dem Mikroskop verfolgen: wie ein Hauch oder Schatten breitet sich die Trübung aus. Demnach ist es wohl sicher, dafs es zweierlei „Erstarrungsformen“ für den farblosen regulären Phosphor giebt: die gewöhnliche wasserklare, meistens ohne jede Andeutung von krystallinischem Umrisse oder von Struktur, und ein milchweifses Aggregat von regulären Krystallen. — Zwei verschiedene Modifikationen hier anzunehmen, ist jedoch nach meiner Ansicht vollkommen unnötig.

Obwohl die geschmolzene Phosphorschicht ganz amorph aussieht, indem die Konturen vollständig gerundet sind ohne eine Spur von polygonaler Absonderung, und sie zwischen gekreuzten Nicols vollständig dunkel ist,[1] so mufs dennoch der Phosphor ein Aggregat regulärer Krystalle bilden, denn aus einen einzigen Krystall kann die dünne Schicht nicht bestehen. Nach längerem Beobachten zeigten sich jedoch wirkliche Andeutungen eines solchen Aggregates, indem auf einzelnen Stellen honigwabähnliche, aus polygonalen

---

[1] Obwohl theoretisch die Möglichkeit besteht, dafs von dem farblosen Phosphor eine amorphe und eine reguläre Modifikation existiert, so ist dennoch hierfür kein triftiger Grund vorhanden. Ich habe geschmolzenen Phosphor sehr rasch abgekühlt, indem ich ihn in schmelzendes Eis fallen liefs. Ich konnte hierbei jedoch nichts anderes bekommen, als bei der gewöhnlichen langsamen Erstarrung. Wenn überhaupt ein „amorpher Phosphor“ existierte, so würde er nur bei dieser raschen Abkühlung, die bekannte Darstellung aller amorphen Modifikationen, entstehen. Dafs sie so nicht entsteht, war für mich Andeutung, dafs Phosphor überhaupt nicht amorph sein konnte. Der Versuch der raschen Abkühlung wurde auch von mir unternommen, um die alte, fast unglaublich klingende Behauptung Thénards, dafs auf diese Weise der farblose Phosphor schwarz werde, zu kontrollieren. Ebenso wie andere Forscher konnte ich dies nicht bestätigen: der Phosphor blieb farblos.

Individuen bestehende, mosaikartige Gefüge sichtbar wurden. Die Grenzen dieser Individuen wurden angedeutet durch feine Kontraktionsrisse (meistens aus Schnüren kleiner hohler Bläschen bestehend).[1] Diese Stellen sind jedoch nur Ausnahmen: die Hauptmasse des erstarrten Phosphors sieht aus wie ein vollkommen amorpher Körper. Obwohl ich, wie gesagt, vollkommen überzeugt bin, dafs alles regulärer Phosphor ist,[2] sieht man dennoch hier deutlich, wie schwer bei isotropen Körpern oft die Unterscheidung von amorph und regulär ist.

Ehe ich zu der Beschreibung der Umwandlungserscheinungen, welche die Wärme in Phosphor hervorruft, übergehe, möchte ich noch auf einige Dinge hinweisen, denen man bei dem geschmolzenen und erstarrten farblosen Phosphor oft begegnet.

Runde Dampfblasen und die eigentümlichen Kontraktionsschläuche von bizarrer Form werden wohl niemand irreführen, ebensowenig die schon vorhin erwähnten, in langen Schnüren auftretenden, oft äufserst winzigen Bläschen. Eine sehr eigentümliche Erscheinung bei dem gelben Phosphor ist das Auftreten einer Art

---

[1] Ich wenigstens halte vorläufig diese polygonalen Individuen für selbstständige Krystalle, obwohl ich längere Zeit im Zweifel war, ob das ganze Mosaik vielleicht auch ein rein mechanisches Kontraktionsphänomen sei (z. B. ähnlich dem Eintrocknen eines Lehmbodens), und also keine Krystallisationserscheinung. (Der Phosphor zieht sich nach den Untersuchungen Kopps bekanntlich beim Erstarren sehr stark zusammen). Wie gesagt, halte ich jedoch die Erklärung des Krystallisierens für wahrscheinlicher. — Überhaupt sei noch hingewiesen auf die höchst interessante Erscheinung des Erstarrens regulärer Körper aus dem Schmelzflufs im allgemeinen. Es ist noch sehr die Frage, ob sie überhaupt, wie bei anderen Krystallsystemen, wo Nadeln, Blättchen etc. vorkommen, immer einen trüben Filz bilden können. Geschmolzenes NaCl bildet z. B. aus dem Schmelzflufs eine klare, in Würfeln spaltbare Masse und kein unregelmäfsiges Aggregat von Würfeln. Ich hoffe, bald über diesen für die Krystallgenese wichtigen Gegenstand einiges mitteilen zu können, was auch für die schädliche Verwechselung von amorph und regulär, was besonders beim Phosphor eine so wichtige Sache ist, von Bedeutung sein kann.

[2] Recht überzeugend läfst sich dies auf folgende Weise beweisen: Zwischen Deck- und Objektglas, wo sich der Phosphor befindet, bringt man eine äufserst geringe Menge Schwefelkohlenstoff unter schwacher Erwärmung. Diese ruft bald an dem Rande der Phosphorschicht eine Krystallisation hervor. Man sieht jetzt deutlich, wie die grofsen Phosphorkrystalle (die langen Rhombendodekaeder) übergehen in das polygonale Mosaik und dieses wiederum in den strukturlosen centralen Teil, so dafs letzterer sicher krystallinisch ist und wahrscheinlich ebenfalls ein Mosaik bildet, dessen Individuen durch keine Zwischenräume (Kontraktionsrisse) getrennt und also nicht sichtbar sind.

und weshalb seine Vorschläge für den dritten unbrauchbar sind, mutet Herr Rüdorff mir zu, letztere noch durch Versuche zu prüfen!

Wie wenig lohnend es ist, Herrn Rüdorff zu widerlegen, mögen folgende Beispiele zeigen. Herr Rüdorff erklärt in No. 23 (1892) der *Zeitschr. angew. Chem.*, dafs die von mir herrührende Methode der Kupferbestimmung unbrauchbar sei, weil die Fällung mehr als 14 Stunden (die von Herrn R. bevorzugte Zeit) beanspruche. und das Kupfer dunkelbraun und fleckig sich ausscheide. Dies veranlafste mich, Praktikanten, welche noch nie elektrolytisch gearbeitet hatten, die Methode als erste Übungsaufgabe ausführen zu lassen, welche, wie ich bereits mitteilte, die Bestimmung in 90 Minuten zuwege brachten und dichtes, glänzendes Kupfer erhielten. Anstatt nun die Versuche zu wiederholen, wie dies von anderer Seite geschah,[1] und sich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen, bezw. die frühere Behauptung zurückzunehmen, kann Herr Rüdorff plötzlich Kupferbestimmungen (selbstverständlich nach einem von ihm herrührenden, nicht kontrollierbaren Verfahren, wiederum mit einer anderen, besonders geformten Platinschale) innerhalb 60 Minuten ausführen und zwar mit der schwachen Meidingerschen Batterie!

Herr Rüdorff bezeichnet die rasche Ausführbarkeit einer Methode als „Kunststückchen“ (welche indes für die technischen Chemiker, welche Zeit gewinnen müssen, geschätzte Kunststückchen sind) und stellt dabei eine neue unzutreffende Behauptung auf, dafs eine derartig rasche Abscheidung nur beim Kupfer möglich sei!

In seiner letzten Mitteilung[2] führte Herr Rüdorff folgendes aus:

„Bei meinen Versuchen habe ich mich als Stromquelle der Meidingerschen Elemente bedient, Herr Classen hält die Anwendung dieser Elemente für einen grofsen Rückschritt.[3] Aber derselbe Herr Classen empfiehlt diese Elemente in der dritten Auflage seines im Herbste 1892 erschienenen Lehrbuches an verschiedenen

---

[1] Herr Dr. Löffler in Charlottenburg fällte beispielsweise ca. 0.25 g Kupfer nach meiner Methode, mit Hülfe von Accumulatoren, innerhalb 60 Minuten und erhielt vorzüglich stimmende Resultate. H. Freudenberg bezeichnet meine Methode in seiner wichtigen Abhandlung über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, 1893, Juliheft „ohne Frage am geeignetesten.“

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 1893, 450.

[3] Die inzwischen auch von anderer Seite gegen die Meidingerschen Elemente gemachten Einwürfe übergeht Herr Rüdorff mit Stillschweigen, desgleichen die demselben weiter nachgewiesenen grofsen Rückschritte, (vollständiges Ignorieren der Stromdichte etc.) welche den Kernpunkt meiner Einwendungen bilden.

scheidung über das Krystallsystem derselben unmöglich ist, so ist doch wegen der fast absoluten Wirkungslosigkeit auf polarisiertes Licht das reguläre System sehr wahrscheinlich.

Bei stärkerer Erhitzung des Phosphors, z. B. bei längerem Halten in der Flamme, wurden die gelbbraun gekörnten Flecke, bei denen man zwischen den trüben Stellen jedoch noch immer die braune klare Substanz erblicken konnte, allmählich vollkommen trübe, bei auffallendem Lichte steinrot und fast vollkommen undurchsichtig. Dies ist offenbar nichts anderes als ein Fortgang desselben Prozesses: das Körnigwerden des vorher durchscheinenden Phosphors.

Bei dieser ganzen Umwandlung haben wir also noch nichts gesehen, was auf einen neuen amorphen Zustand deuten konnte.

Ehe ich weiter gehe, will ich hier noch auf die Änderung des Phosphors durch das Licht hinweisen.

In allen Lehrbüchern steht zu lesen, dafs diese Änderung identisch ist mit der durch Wärme verursachten, also dafs der gelbe (oder richtiger farblose) Phosphor übergeht in die rote Modifikation.

Dies ist jedoch nicht ganz richtig.

Bringt man eine zwischen Objekt- und Deckglas geschmolzene und vollkommen farblose Schicht Phosphor ins Sonnenlicht, so sieht man, wie sie bald schwefelgelb und darauf gelbbraun bis rotbraun wird. Betrachtet man das Präparat in allen diesen Stadien unter dem Mikroskop, so sieht man, dafs der Phosphor ungeachtet der sehr intensiven Farbenänderung vollkommen durchsichtig und isotrop geblieben ist. Das bei der Wärme immer auftretende Körnigwerden kommt hierbei nicht vor. Ich habe das Phosphorpräparat während zweier Wochen (im Hochsommer, Mitte Juli) hintereinander jeden Tag dem grellsten Sonnenlichte ausgesetzt. Schon nach dem ersten oder höchstens zweiten Tage hatte es das Maximum der Farbenintensität, die tief mahagonibraune Farbe, erreicht. Die weitere Beleuchtung brachte keine weitere Änderung hervor: es blieb ein braunes klares Produkt. Die Bildung der steinroten, schwer durchsichtigen, mikro-krystallinischen Modifikation trat also nicht auf.[1]

In den chemischen Lehrbüchern wird die Änderung des gelben Phosphors durch das Licht nicht gut beschrieben. Überall liest man, dafs der Phosphor durch das Licht oberflächlich eine rote körnige Kruste bekommt, inwendig aber farblos bleibt. Dies ist nicht richtig.

---

[1] Siehe den Nachtrag auf Seite 231 Anm. 3.

Schon aus der oben beschriebenen Änderung einer dünnen Schicht Phosphors ist die vollkommene Braunfärbung derselben ersichtlich. Jedoch auch auf folgende Weise kann man sich davon überzeugen: Bringt man eine erbsengroſse Kugel vollkommen farblosen Phosphors (wie er durch Kochen mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung und H_2SO_4 zu erhalten ist) unter Wasser ins Sonnenlicht, so wird er bald tiefgelb. Schneidet man die Kugel durch, so sieht man, daſs der Phosphor auch inwendig vollkommen bernsteingelb ist. Die Einwirkung des Lichtes ist also nicht bloſs oberflächlich. Läſst man die Kugel jedoch längere Zeit im Wasser liegen, so bildet sich an deren Oberfläche die bekannte milchweiſse körnige Kruste, die bis jetzt noch allgemein als ein Hydrat des Phosphors betrachtet wird. Weil diese undurchsichtig ist, so schlieſst sie das Licht von dem Innern der Kugel ab, und die weitere Einwirkung des Lichtes findet nur statt auf die weiſse Kruste, die bekanntlich auch bald rotbraun wird. Dies ist also ein komplizierter Prozeſs, der durchaus nicht identisch ist mit der einfachen Wirkung des Lichtes auf trockenen Phosphor.

Eben diese Wirkung des Lichts auf trockenen Phosphor ist deshalb so lehrreich, weil sie uns deutlich zeigt, wie die zwei Stadien der Umwandlung durch Wärme, also

a) das Gelb- bis Braunwerden mit Beibehaltung der Durchsichtigkeit,

b) die Trübung (Entglasung, Körnigwerden)

zwei vollkommen unabhängige Prozesse sind und nicht das erste der „Anfang" des zweiten ist.

Während wir den zweiten Prozeſs als etwas ganz Gewöhnliches betrachten können, als eine Art Entglasung, oder wenn man lieber will, als einen Umsatz in eine stabilere krystallinische Modifikation, wie z. B. klarer monokliner Schwefel trübe und in ein Aggregat rhombischer Theilchen verwandelt wird, ist das Gelb- bis Braunwerden des Phosphors mit vollkommener Beibehaltung der Durchsichtigkeit etwas sehr Auffallendes. Es ist schon von mehreren Forschern beobachtet worden. Berzelius[1] spricht in seinem Lehrbuche von dem blaſsgelben durchscheinenden Phosphor, Maskelyne[2] beobachtete ebenfalls gelb gewordene Phosphorkrystalle, Napoli[3] will sogar diesen gelben, (halb-) durchscheinenden Phosphor als eine besondere Modifikation betrachten, welche sowohl vom farblosen als vom roten Phosphor verschieden ist.

---

[1] *Lehrbuch* [1844] 1, 190. — [2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1873], 1461.
[3] *Compt. rend.* [1847] **25**, 369.

Besonders gegen letztere Auffassung mufs ich bestimmt Widerspruch erheben. Die Farbenänderung, obwohl sie sehr intensiv sein kann, giebt keine Veranlassung zur Aufstellung einer neuen Modifikation des Phosphors. Eine solche kann niemals kontinuierlich in eine vorige Modifikation übergehen, sondern mufs schroffen Übergang zeigen. Erst in der trüben körnigen Substanz haben wir eine neue Modifikation.

Beiläufig will ich an dieser Stelle den sogenannten weifsen undurchsichtigen Phosphor erwähnen, weil auch dieser von einigen Forschern als besondere Modifikation aufgefafst wird. Es ist die schon vorhin erwähnte milchweifse körnige Kruste, die der gelbe Phosphor im Wasser erhält. Dieser wird bald für eine besondere Modifikation, bald für eine Verbindung von Phosphor mit Wasser gehalten. Auch die Analysenresultate sind sehr abweichend. Der eine findet 12% H_2O, der andere nur 0.4% darin. Fast jeder Forscher hat eine eigene Erklärung dieser merkwürdigen Substanz (siehe hierüber Gmelin-Kraut [1872] **1**, 102). — Die mikroskopische Beobachtung derselben ergab mir leider nicht viel Aufschlufs. Die von einer Phosphorstange abgeschabte weifse Kruste wurde zur Erhöhung der Durchsichtigkeit in geschmolzenen Phosphor gelegt, zwischen Objekt- und Deckglas.[1] Sie wurde jedoch kaum an den Rändern durchsichtig und auch konnte ich keine deutliche Wirkung auf polarisirtes Licht beobachten.

Ich halte vorläufig die Deutung der weifsen Kruste als Hydrat für wahrscheinlicher als die als besondere Modifikation, wie z. B. Rose sie auffafst, welcher Forscher ihre Bildung mit dem „Absterben" des amorphen Zuckers oder mit der Entglasung der arsenigen Säure vergleicht. Wäre der farblose Phosphor amorph und zugleich der weifse Phosphor eine auch sonst (also ohne Gegenwart von Wasser) immer auftretende Substanz, so wäre dies möglich. Jetzt, wo die Bildung des weifsen Phosphors ausschliefslich an die Anwesenheit

---

[1] Der farblose Phosphor mit seinem hohen Brechungsexponent ($n = 2.14$ für die Natriumlinie) ist nämlich ein ausgezeichnetes Mittel, um wegen seines starken Lichtbrechungsvermögens schlecht durchsichtige, feinkörnige Substanzen aufzuhellen. Er übertrifft in dieser Hinsicht noch das sonst so brauchbare Jodmethylen ($n = 1.75$), und ist deshalb auch in der Petrographie und Mineralogie für stark lichtbrechende Mineralpulver sehr zu empfehlen, wie ich dies vor kurzem gezeigt habe (*Neues Jahrbuch Min. Geol.* [1893] **2**, 130) Zufügung von etwas Schwefelkohlenstoff ist zur Erhöhung der Durchsichtigkeit sehr rathsam.

von Wasser gebunden ist und er niemals aus trockenem Phosphor entsteht, kommt mir seine Auffassung als Hydrat wahrscheinlicher vor.

Erhitzung des Phosphors in einer zugeschmolzenen Glasröhre.

Die Erhitzung des Phosphors zwischen zwei Objektgläsern, obgleich sie sehr brauchbar ist, um die ersten Umwandlungserscheinungen genau zu untersuchen, kann jedoch wegen des Siedepunktes des Phosphors (ca. 250° C.) nicht hoch genug gesteigert werden, um die Umwandlung bis in den undurchsichtigen, chokoladenfarbigen Phosphor (das Endstadium) zu beobachten, weil dieselbe erst oberhalb jener Temperatur anfängt. Man ist also gezwungen, die Erhitzung in einer zugeschmolzenen Glasröhre vorzunehmen. Um jedoch auch hierbei im stande zu sein, die allmählichen Änderungen gut zu beobachten, habe ich die Erhitzung statt in einem metallenen Öl- oder Luftbade in einem durchsichtigen Glasgefäfse vorgenommen. Mit Absicht wählte ich möglichst kleine Dimensionen, weil dies bequemer ist und auch die später erfolgende mikroskopische Beobachtung erleichtert. Ein 1 mm kleines Stückchen trockenen Phosphors ward in ein enges dickwandiges Röhrchen eingeschmolzen, jenes in ein horizontales Reagenzrohr gelegt und letzteres mit der freien Flamme erhitzt.

Der Phosphor schmilzt, wird tiefgelb bis braun, fängt an zu destillieren und bekommt bald trübe, steinrote Stellen. Unterbricht man jetzt die Erhitzung und betrachtet man das Röhrchen nach Abkühlung unter dem Mikroskop, so sieht man, dafs diese trüben Stellen aus körnigen, fast absolut undurchsichtigen Flocken bestehen, also vollkommen mit der schon vorher beschriebenen, körnigen, steinroten Substanz identisch sind. Obgleich auch jetzt, wie früher, keine Einwirkung auf polarisiertes Licht zu beobachten ist, so ist Amorphie hier sicher ausgeschlossen.

Bringt man jetzt das Röhrchen wiederum in die Hitze der Flamme und steigert man diese allmählich, so wird das Ganze bald in die steinrote, trübe Masse umgewandelt, und diese geht nachher in den schwarzbraunen, fast vollkommen undurchsichtigen Phosphor über.

Wir haben also bei der Umwandlung des Phosphors durch die Hitze vom ersten Anfang bis zum letzten Stadium drei deutlich zu unterscheidende Vorgänge:

1. Der farblose Phosphor wird gelb bis braun, bleibt aber durchsichtig und regulär;

2. es tritt eine körnige, sicher krystallinische Absonderung ein (Bildung des steinroten undurchsichtigen Phosphors);

3. es bildet sich der graphitähnliche, chokoladenfarbige Phosphor.

---

§ 2. **Die langdauernde Erhitzung des Phosphors bei hoher Temperatur.**

Dieser Versuch wurde besonders gemacht, um das glasige, hellrote Produkt zu bekommen.

Troost und Hautefeuille erhitzten den Phosphor 650 Stunden lang bei 265° C. und aufserdem noch bei höherer Temperatur.

Weil sowohl die Dauer der Erhitzung, als die Steigerung der Temperatur nur die Menge des graphitähnlichen Produktes erhöhen und es hier besonders um die hellrote Substanz zu thun war, kam mir die lange Ausdehnung des Versuches unnötig vor, und habe ich, wie Herr Muthmann, die Erhitzung bei ca. 240° C. nur 24 Stunden dauern lassen. Ich bekam ebenso wie Herr Muthmann, besonders schön in dem oberen Teile der Röhre, das prachtvoll hellscharlach- bis zinnoberrote Produkt.

Nach Beendigung des Versuches schnitt ich diesen oberen Teil der Röhre ab, laugte ihn in heifsem Schwefelkohlenstoff aus und betrachtete die Scherben der nachher zertrümmerten Röhre, mit Jodmethylen benetzt, im polarisierten Lichte und konnte vollkommen den einfach brechenden Charakter desselben bestätigen.

Dennoch machte diese Substanz, obwohl sie isotrop ist, auf mich nicht den Eindruck eines amorphen Körpers. Man braucht hierzu nur die dünnsten Stellen dieses feurig roten Sublimats (wo es sozusagen „ausstirbt“) zu beobachten. Diese besitzen eine so ausgesprochene körnige Struktur, wie sie eine echt amorphe Substanz wohl niemals zeigen wird. Die rote Schicht löst sich auf in lauter kleine isolierte Pünktchen, die wegen ihrer Kleinheit schlecht durchsichtig sind, aber an der Farbe sofort als identisch mit dem scharlachroten Phosphor erkannt werden: sie machen den Eindruck winziger, isolierter Krystallkörner. Weil ich auch hierbei keine Einwirkung auf das polarisierte Licht spüren konnte, so halte ich sie für eine besondere reguläre rote Modifikation und in keinem Falle für amorphen Phosphor. Ich habe den Versuch mehrere Male wiederholt und immer denselben Eindruck bekommen.

Dafs der scharlachrote, einfach brechende Phosphor in dickeren Schichten einen muscheligen Bruch zeigt, sagt nichts für Amorphie.

Ich halte dieses einfach für ein zusammengesintertes, reguläres Aggregat. Es ist dies allerdings einer der schwierigen Fälle, wo die Unterscheidung zwischen regulär und amorph sehr schwer ist. Ich brauche jedoch nur an den in dieser Beziehung so lehrreichen farblosen Phosphor zu erinnern, der vollständig einem amorphen Körper ähnlich sieht und dennoch sicher ein Aggregat regulärer Individuen ist, um die Möglichkeit solcher Verwechselungen deutlich ins Licht zu stellen. Auch dieser farblose, strukturlose Phosphor ist, wie erwähnt, früher mehrmals für amorph gehalten worden, ist es aber ebensowenig wie der scharlachrote Phosphor.

Nach meiner Ansicht sind wir also gezwungen, zwischen dem farblosen regulären Phosphor und dem eisenschwarzen bis chokoladefarbigen, schlecht durchsichtigen Phosphor, welcher höchstens an den dünnen Stellen dunkelkarmoisinrot durchscheinend und doppelbrechend ist und welchen ich also vorläufig als identisch mit dem Hittorfschen metallischen hexagonalen Phosphor betrachte, noch eine dritte krystallinische, hellscharlachrote, reguläre Modifikation anzunehmen.[1]

Diese Annahme zweier regulärer Modifikationen hat ohnehin nach meiner Ansicht bei einem Elemente nichts Befremdendes.

Wenn Elemente, wie jetzt wohl genügend feststeht,[2] vorzugsweise in den einfachsten Systemen, dem regulären oder hexagonalen, auftreten, so ist dies deutlich ein Beweis dafür, dafs die „chemische Einfachheit" sich hier in der „krystallographischen Einfachheit" offenbart, und dafs der sonst auf die Krystallform stark influenzierende Faktor, der Grad der Polymerisation, hier keinen spürbaren Einflufs hat.

Die verschiedenen Modifikationen eines Elementes haben sozusagen nur Wahl zwischen regulär und hexagonal. Sind mehr als zwei Modifikationen vorhanden, so mufs natürlich mehrmals das reguläre oder hexagonale System auftreten. Haben zwei reguläre Modifikationen dieselbe Farbe, oder sind sie beide farblos, so ist es recht schwierig, sie zu unterscheiden, wenn sie nicht im spezifischen Gewicht,

[1] Dieselbe ist jedoch ein verhältnismäfsig seltenes Produkt, das absichtlich dargestellt werden mufs. Wie ich schon vorhin bemerkte, ist es also nicht, wie der gelbe und der chokoladenfarbige Phosphor, eine jedem Chemiker bekannte Substanz. Obwohl die Farbe prachtvoll hellrot ist, ist sie nicht das, was man im Laboratorium „roten Phosphor" nennt.

[2] Siehe die von mir gegebene Zusammenstellung in meinem vorigen Aufsatz (*Diese Zeitschr.* [1893] 4, 412), wo auch die neuesten Bestimmungen auf diesem Gebiete (Ti, Cr, Ge etc.) aufgenommen sind.

oder in anderen physikalischen Eigenschaften sehr deutlich von einander abweichen. Man ist leicht geneigt, sie für identisch zu erklären. In unserem Falle bei dem Phosphor, wo man eine reguläre farblose und eine reguläre rote Modifikation hat, sind sie jedoch auf den ersten Blick deutlich zu unterscheiden.

Diese Argumentation pafst selbstverständlich nur auf Elemente (oder höchstens auf chemisch äufserst einfache Verbindungen, wo die Zahl der Atome z. B. auf 2, 3 bis 4 beschränkt ist). Sobald ein Körper chemisch komplizierter ist, treten auch die komplizierteren Krystallsysteme auf und zugleich die Erscheinung, dafs Änderung der Polymerisation sofort Änderung des Krystallsystems hervorruft.

Jedoch abgesehen von dieser Behauptung, dafs das Auftreten einer zweiten regulären Modifikation bei einem Elemente nichts Befremdendes haben würde, sprechen aufserdem gerade beim Phosphor alle physikalischen Eigenschaften und Erscheinungen bei der Umwandlung des gelben in den roten gegen die Existenz einer amorphen roten Modifikation.

Geht man nämlich den Fällen nach, in denen bei einer chemischen Substanz neben einigen krystallinischen Modifikationen noch eine echt amorphe auftritt, so wird man ausnahmslos finden, dafs in der letzten die physikalischen Eigenschaften weniger intensiv auftreten, als in den krystallinischen. Nimmt man z. B. Körper, wie Schwefel, arsenige Säure, Glas etc., so wird die amorphe Modifikation stets spezifisch leichter, weniger lichtbrechend, die Elektrizität schlechter leitend, leichter flüchtig und löslich sein. Es ist also immer der amorphe Zustand weniger stark „kondensiert“ als die krystallinischen Ausbildungsweisen. Dies ist auch vollständig in Übereinstimmung mit der Auffassung des amorphen Zustandes als einer Art überschmolzener Körper oder übersättigter Lösung, also als ein labiler Zustand. Sobald Krystallisation in dem amorphen Körper auftritt, findet auch ausnahmslos „Verdichtung“ statt: die Substanz wird stabiler.

Stellt man also alle Modifikationen eines Körpers nach den allmählich stärker werdenden physikalischen Eigenschaften hintereinander auf, so wird immer die amorphe Modifikation an der Spitze zu stehen kommen. Niemals wird man eine amorphe Modifikation zwischen zwei krystallinischen antreffen.

Von dieser für das Studium der festen Körper überhaupt so wichtigen Regel macht nur der sogenannte „amorphe rote

und $NaOH.7H_2O$. Kaliumhydroxyd liefert nur $KOH + 1$, 2 und $4H_2O$, Lithiumhydroxyd allein $LiOH.H_2O$. *Moraht.*

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumammonium und Kaliumammonium, von A. JOANNIS. (*Compt. rend.* **116**, 1518—1521.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche (vergl. *diese Zeitschr.* **5**, 97.) erhält Verfasser durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine Lösung von Kaliumammonium in flüssigem Ammoniak die Verbindung $K_2C_2O_2$, die im Gegensatz zu früheren Angaben eine hellrosa Farbe hat, welche bei längerem Stehen etwas dunkler wird. Der Körper ist aufserordentlich explosiv und zersetzt sich schon bei Berührung mit Luft oder Wasser; doch kann ohne Explosion eine Lösung erhalten werden, wenn man ihn längere Zeit Wasserdämpfen aussetzt. Analog wurde die Verbindung $Na_2C_2O_2$ erhalten. Dieser Körper hat eine helllilla Farbe und ist noch explosiver, als die Kaliverbindung. Die Zersetzung vollzieht sich nach der Gleichung $2Na_2C_2O_2 = Na_2OCO_2 + Na_2O + 3C$. *Rosenheim.*

Über Beryllium, von JOHN GIBSON. (*Journ. chem. soc.* **63**, 909—922. Teil I. **Über die Darstellung von Beryllerde aus Beryll.**)

Zur Gewinnung der Beryllerde aus Beryll wird ein 10—12stündiges Erhitzen des grob gepulverten Minerals auf höchstens dunkle Rotglut mit 6 Teilen sauren Fluorammons empfohlen, wonach sich fast alle Beryllerde dem Rückstand durch Wasser entziehen läfst, während Fe und Al fast quantitativ zurückbleiben; auch wird das lästige Entfernen der SiO_2 vermieden. Über die Trennung der letzten Spuren von Fe und Al vom Be vergl. das Original. *Moraht.*

Die Konstitution des Chlorkalks, aufgeklärt durch die Dissoziation dieser Verbindung, von M. J. MIJERS. (*Rec. trav. chim.* **11**, 76—83.)

Verfasser erklärt den Chlorkalk für verschieden von der bleichenden Substanz LUNGES, welche dieser durch Einwirkung von Cl_2O auf Chlorcalcium erhielt. Er erteilt dem Chlorkalk die Formel $Cl_2Ca(OH)_2$, d. h. er fafst ihn als eine Verbindung von Chlor mit Ätzkalk auf. Schliefslich erklärt er, dafs die Darstellung von Chlorkalk, welcher keinen freien Kalk enthält, unmöglich ist, aufser bei sehr niedrigen Temperaturen. Vergl. auch die im 2. und 3. Bande dieser Zeitschr erschienenen Abhandlungen von M. J. MIJERS und G. LUNGE. *Hofmann.*

Über die Verbindungen von Borbromid mit den Bromphosphorverbindungen, von TARIBLE. (*Compt. rend.* **116**, 1521—1524.)

Durch Einwirkung von Borbromid in Schwefelkohlenstoff auf Phosphortribromid, bezw. Phosphorpentabromid wurden die gut krystallisierenden Verbindungen PBr_3BoBr_3, bezw. PBr_5BoBr_3 erhalten. Dieselben werden durch Wasser, Chlor oder Ammoniakgas schon in der Kälte leicht zersetzt. *Rosenheim.*

Über bromierte Boracite. Bromborate des Eisens und Zinks, von G. ROUSSEAU und H. ALLAIRE. (*Compt. rend.* **116**, 1445—1446.)

In Fortsetzung ihrer Versuche (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 476) erhalten die Verfasser durch Überleiten von Bromdämpfen über Eisendraht und natürliches Calciumborat im Verbrennungsrohr Würfel und Tetraeder von $6FeO\ 8B_2O_3\ FeBr_2$, durch Überleiten von Zinkbromiddämpfen über Calciumborat $6ZnO\ 8B_2O_3\ ZnBr_2$. Beide Körper haben die Eigenschaften natürlicher Boracite. *Rosenheim.*

Über die elementare Natur des Samariums, von EUG. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* **117**, 163—164.)

Bei Untersuchung von vier verschiedenen Anteilen der Fraktionierung des Samariums (Mitte und Schlufs der Ammoniak-, Anfang und Schlufs der

Oxalsäurebehandlung) fand Verfasser neben Spuren von Neodidym und Erbinerden keinen Unterschied im Spektrum. Erneute Untersuchung der früheren Produkte, in denen er und andere Forscher zwei verschiedene Elemente annehmen zu müssen glaubten, führten ebenfalls zu dem gegenteiligen Ergebnis.

Carl Friedheim.

Über die Extraktion von Zirkonium und Thorium, von L. Troost. (*Compt. rend.* **116**, 1428—1429.)

Im Anschluſs an die früheren Versuche (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 474) giebt Verfasser ein Verfahren zur Gewinnung von Zirkon und Thorium aus Zirkon, bezw. Thorit und Orangit an. Wurden die fein gepulverten Mineralien, mit Kohle gemengt, in einer Kohlenkapelle unter Einleiten von Kohlensäure einem elektrischen Strome von 30—35 Ampères und 70 Volt ausgesetzt, so verflüchtigte sich der gröſste Teil der Kieselsäure, und das Material wurde so an Zirkon, bezw. Thorium angereichert. *Rosenheim.*

Über die Verbindungen der Oxalsäure mit Titansäure und Zinnsäure, von E. Péchard. (*Compt. rend.* **116**, 1513—1516.)

Durch Absättigung einer Lösung von saurem Kaliümoxalat mit frisch gefällter Titansäure erhält Verf. die gut krystallisierende Verbindung: $2(KHC_2O_4)TiO_2 + H_2O$. Durch Umsetzung des Salzes mit Chlorbaryum wird ein krystallinischer Niederschlag $2(H_2C_2O_4)BaOTiO_2$ dargestellt und daraus durch Schwefelsäure die in Nadeln aus sirupöser Lösung krystallisierende Säure $2(C_2H_2O_4)TiO_2 + 2H_2O$ gewonnen. Durch Absättigung von saurem Kaliumoxalat mit Zinnsäure erhält Verfasser ferner die Verbindung $2(KHC_2O_4)SnO_2 + 5H_2O$. *Rosenheim.*

Einwirkung von Salzsäure auf Antimon und Wismut, von A. Ditte und R. Metzner. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29** [1893] 389—400.)

Der erste Teil ist ein Wiederabdruck der schon früher veröffentlichten Beobachtungen. (*Compt. rend.* **115**, 936—939. *Diese Zeitschr.* **3**, 386. Ref.) Im zweiten Teile zeigen die Verfasser, daſs Wismut sich genau ebenso gegen Salzsäure verhält, wie Antimon. Beide Metalle werden bei Auschluſs von Sauerstoff durch Salzsäure nicht angegriffen; bei Gegenwart von Sauerstoff werden sie gelöst, doch tritt dabei keine Wasserstoffentwickelung ein, da derselbe sofort zu Wasser oxydiert wird. Die Menge der in Lösung gehenden Metalle hängt lediglich von der Menge des anwesenden Sauerstoffes ab. *Rosenheim.*

Untersuchung über die Chlorosulfüre des Arsens und Antimons, von L. Ouvrard. (*Compt. rend.* **116**, 1516—1518.)

Durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf Arsenchlorür wurde nach Entfernung des abgeschiedenen Schwefels mittelst Schwefelkohlenstoff ein gelber krystallinischer Körper $As_2S_5Cl = AsS_3, AsS_2Cl$ erhalten. Die Verbindung wird durch kochendes Wasser zersetzt, schmilzt bei 120° und verflüchtigt sich bei ungefähr 300°. Durch Behandlung von 1 Teil Arsensulfür mit 10 Teilen Arsenchlorür im Einschluſsrohr bei 150° wurde die Verbindung AsS_2Cl, durch Behandlung von 1 Teil Sulfür mit 5 Teilen Chlorür bei 180° wiederum As_2S_5Cl erhalten. — Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Antimontrichlorid erhielt Verfasser ferner rotbraune Krystalle von SbS_2Cl und durch längere Einwirkung Sb_2S_5Cl. *Rosenheim.*

Über Chromsulfosäure, Chromdisulfosäure, Chromtrisulfosäure und metallische Chromsulfate, von M. A. Recoura. (*Bull. soc. chim.* **8**, IX, 586—592.) Vergl. *diese Zeitschr.* **5**, 99.

Über die Chrompyroschwefelsäure und das Pyroschwefelsäurechromhydrat,
von A. Recoura. (*Compt. rend.* **117**, 37—40 und 101—103.)

Erhitzt man die durch Verdampfen von 1 Mol. $Cr_2S_3O_{12}$ mit 5 Mol. H_2SO_4 erhaltene, tief grüne, sirupöse Lösung ein bis zwei Tage auf 110—115°, so bilden sich viel heller (flaschengrün) gefärbte, durchscheinende Blättchen einer im Sinne der Gleichung $Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2SO_4 = Cr_2{(S_2O_7H)_4 \atop (OH)_2} + 2H_2O$ entstehenden „Chrompyroschwefelsäure", die, wie die früher (*diese Zeitschr.* **1**, 387 und **5**, 99) beschriebenen Chromschwefelsäuren, den Rest — SO_3H, den Pyroschwefelsäurerest an Chrom gebunden, aufserdem aber zwei Hydroxylgruppen, deren Wasserstoff, wie der des Hydrates $Cr_2O_2(OH)_2$, durch Metalle ersetzbar ist, enthält.

Die Chrompyroschwefelsäure giebt nämlich mit Wasser sehr leicht eine gelblich-grün opalisierende Lösung, welche durch diejenige sämtlicher Metallsalze, sogar der Alkalien und des Ammoniums, unter Bildung gänzlich unlöslicher, weifslich-grüner, flockiger Niederschläge, die auf 1 Mol. Cr_2O_3 nur 4 Mol. SO_3 enthalten, zersetzt wird. Die aus Kupfersulfat entstehende Verbindung von der Zusammensetzung $Cr_2O_3.4SO_3,CuO$ kann nun nicht als das Kupfersalz $Cr_2(3SO_4),CuSO_4$ der Chromschwefelsäure $(SO_4)_2Cr_2(SO_4H)_2$ betrachtet werden, da einerseits dieses in Wasser leicht löslich ist, andererseits der neue Körper beim Kochen mit 8 Mol. Natronhydrat neben 4 Mol. löslichen Natriumsulfats eine unlösliche, grün gefärbte, die Gesamtmenge des Chroms und Kupfers enthaltende Verbindung, ein Chromit des Kupfers, und nicht schwarzes Kupferoxyd giebt. Dies führt den Verfasser zu der Annahme, dafs die genannte Umsetzung wie folgt verläuft:

$$Cr_2{(S_2O_7H)_4 \atop (OH)_2} + CuSO_4 + 2H_2O = Cr_2{(S_2O_7)_2 \atop O_2Cu} + 5H_2SO_4$$

$$Cr_2{(S_2O_7H)_4 \atop (OH)_2} + 2KCl + 2H_2O = Cr_2{(S_2O_7)_2 \atop (OK)_2} + 2HCl + 3H_2SO_4,$$

dafs also der Säure die oben erwähnte Konstitution zukommt. Hierfür soll auch die Bildung der vier Moleküle freier Schwefelsäure bei diesen und allen anderen Umsetzungen sprechen, z. B. bei der Einwirkung von Alkalien, welche, von Beginn des Zusatzes an, einen weifslich-grünen Niederschlag im Sinne der Gleichung

$$Cr_2{(S_2O_7H)_4 \atop (OH)_2} + 10NaOH = Cr_2{(S_2O_7)_2 \atop (ONa)_2} + 4Na_2SO_4 + 8H_2O$$

geben, wobei nach Zusatz von 10 Mol. Alkali neutrale Reaktion eintritt. Die dem Anscheine nach zehnbasische Chrompyroschwefelsäure verhält sich also bei diesen Reaktionen, bei denen die sog. „Pyrosulfochromite" entstehen, zweibasisch.

Diese leiten sich von einer in der That isolierbaren zweibasischen Säure, dem „Pyrosulfochromhydrat" (Hydrate pyrosulfochromique) ab, welches durch Versetzen der Lösung der Chrompyroschwefelsäure mit konzentrierter Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Schwefelsäure als gelatinöse, weifslich-grüne Masse, oder durch Erhitzen der festen Säuren auf 140—150° bis zur Gewichtskonstanz, wobei 4 Mol. H_2SO_4 entweichen, als schwach grün-graues Pulver, die beide mit Wasser gelb-grün opalisierende, Metallsalze fällende, Lösungen geben, erhalten wird.

Während das Hydrat $Cr_2O_2(OH)_2$ eine schwache, nur mit Alkalien sehr unbeständige Verbindungen bildende Säure ist, steigert der Eintritt der S_2O_7 Gruppen die sauren Eigenschaften derart, dafs das Pyrosulfochromhydrat selbst aus Sulfaten unter Bildung der beschriebenen „Pyrosulfochromite" die Säure in Freiheit setzt. Diesen isomer, aber durch ihre Leichtlöslichkeit scharf unter-

schieden sind die sich von der Chromschwefelsäure $Cr_2{(SO_4)_2 \atop (SO_4H)_2}$ ableitenden, früher (*diese Zeitschr.* **5**, 99) beschriebenen Chromosulfate, welche auch aus jenen durch fortgesetztes Kochen mit Wasser und Eindampfen der so erhaltenen Lösung erhalten werden können.

(Die Richtigkeit der vom Verfasser über die Natur der von ihm dargestellten Verbindungen geäußerten Ansichten wird noch durch weitere experimentelle Belege zu stützen sein: Kommt seiner „Chrompyroschwefelsäure“ in der That die Konstitution $Cr_2{(OSO_2.O.SO_2.OH)_4 \atop (OH)_2}$ zu, so wird sich dieselbe wahrscheinlich mit Wasser sofort nach der Gleichung

$$Cr_2{(OSO_2.O.SO_2.OH)_4 \atop (OH)_2} + 4H_2O = Cr_2{(OSO_2.OH)_4 \atop (OH)_2} + 4H_2SO_4$$

zersetzen, worauf beim Zusatz von Salzen einfacher Austausch des Wasserstoffes der Hydroxylgruppen gegen Metall erfolgt. Es bliebe also zu beweisen, daß die „Pyrosulfochromite“ keinen Wasserstoff, wie dies die vom Verfasser gegebene Formel verlangt, enthalten! Tritt aber diese Zersetzung der Chrompyroschwefelsäure mit Wasser ein, so sind sämtliche gezogenen Schlüsse, daß bereits in ihr an Cr gebundene OH-Gruppen vorhanden sind, hinfällig. Sie kann auch etwa die Konstitution $Cr_2{(OSO_2OH)_4 \atop (OSO_2.O.SO_2.OH)_2}$ besitzen, sich mit Wasser unter vollständiger Abspaltung des Pyroschwefelsäurerestes zersetzen:

$$Cr_2{(OSO_2.OH)_4 \atop (O.S_2O_5.OH)_2} + 4H_2O = Cr_2{(OSO_2OH)_4 \atop (OH)_2} + 4H_2SO_4.$$

Beide Arten der Zersetzung treffen wieder aber nur dann zu, wenn die Existenz der an Cr gebundenen Hydroxylgruppen in den Pyrosulfochromiten ebenfalls exakter, als dies geschehen, bewiesen sein wird.) *Carl Friedheim.*

Über die Verbindungen der Molybdate mit schwefliger Säure, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* **116**, 1441—1444.)

Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Ammoniummolybdat wird das Gas reichlich absorbiert unter anfänglicher Gelbfärbung und späterer schwacher Blaufärbung der Lösung. Die mit der Säure gesättigte Lauge setzt kleine farblose Oktaeder eines komplexen Salzes von der Formel:

$$4(NH_4)_2O\ \ 3SO_2\ \ 10MoO_3\ + 6H_2O$$

ab. Analog erhielt der Verfasser die wohlcharakterisierten Salze

$$4K_2O\,3SO_2\,10MoO_3 + 10H_2O \text{ und } 4(NH_4)KO\,3SO_2\,10MoO_3 + 9H_2O,$$

sowie $4Na_2O\,3SO_2\,10MoO_3 + 12H_2O$ und $4Na_2O\,3SO_2\,10MoO_3 + 16H_2O$.

Entsprechende, noch beständigere Salze giebt die selenige Säure, die in einer späteren Veröffentlichung beschrieben werden sollen. *Rosenheim.*

Über die Verbindungen der selenigen Säure mit Molybdaten und die molybdänselenige Säure, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* **117**, 104—106.)

Verfasser hat kürzlich (s. vorst. Ref.) Molybdänosulfite beschrieben: In Darstellung und Zusammensetzung von der allgemeinen Formel $4R_2O$, $3SeO_2$, $10MoO_3 + x\,aq$ entsprechen diesen vollständig die jetzt erhaltenen Selenverbindungen. Aus dem gewöhnlichen Ammoniummolybdat und ein Viertel seines Gewichtes an seleniger Säure bildet sich die aus feinen zusammenhängenden Nadeln bestehende, in der Kälte ziemlich schwer lösliche, 4 Mol. Wasser enthaltende Ammonverbindung, aus der zur Bildung des gewöhnlichen (normalen? Ref.) Kaliummolybdates notwendigen Menge Kaliumkarbonat und Molybdänsäure

und einer passenden (?) Menge seleniger Säure die leichter lösliche Kaliumverbindung mit 5 Mol. H_2O in hexagonalen Tafeln. Aus der ersteren und Kaliumchlorid bildet sich eine der letzteren im äufseren gleiche Doppelverbindung $4(NH_4.K)O$, $3SeO_2$, $10MoO_3 + 5H_2O$, während die aus saurem Natronmolybdat und seleniger Säure entstehende Natronverbindung nur schwierig in oktaedrischen, sehr leicht löslichen Krystallen mit 15 Mol. Wasser erhalten werden kann.

Baryumchlorid giebt mit diesen Verbindungen beim Abkühlen feine weifse Nadeln eines mit 3 Mol. H_2O krystallisierenden, in Wasser löslichen, molybdänselenigsauren Baryums, welches durch Zersetzung mit der berechneten Menge H_2SO_4 eine gelbe, nicht krystallisierende Lösung der freien „Säure“ ergiebt.

Selenige Säure kann beträchtliche Mengen Molybdänsäure lösen, was auf die Existenz von Molybdänoseleniten, die einen Überschufs von Molybdänsäure enthalten, hinweist, und auch dann, wenn man bei der Darstellung der Ammoniumverbindung nur die Hälfte an seleniger Säure anwendet, entsteht eine anders zusammengesetzte, den Ausgangspunkt einer neuen Reihe, in der die entsprechende Säure nicht in krystallisiertem Zustande darstellbar ist, bildende Ammoniumverbindung $5MoO_3$, SeO_2, $2(NH_4)_2O + 2H_2O$.

(Aus dem für die Herstellung der Ammoniumverbindung $4(NH_4)_2O$, $3SeO_2$, $10MoO_3$ als erforderlich angegebenen Gewicht seleniger Säure folgt, dafs auf 1 Mol. $3(NH_4)_2O$, 7 MoO_3, 3 Mol. SeO_2 zur Einwirkung gelangen: Vergleicht man Ausgangs- und Endprodukt, so ergiebt sich, dafs hierbei noch ein oder mehrere andere Körper entstehen müssen, deren Feststellung den Verlauf der Reaktion und die Natur dieser Verbindungen aufklären mufs. Dasselbe gilt von der zweiten Reihe und den Molybdänosulfiten. Dafs in den erhaltenen Lösungen: freie „komplexe Säuren“, in den Basis enthaltenden: die zugehörenden „Salze“ vorliegen, ist durch keine Thatsachen bewiesen (vergl. meine Ausführungen *diese Zeitschr.* **2**, 385) *Carl Friedheim.*

Über den weichen Schwefel, erhalten aus Schwefeldampf durch Flüssigkeiten, von J. Gal. (*Compt. rend.* **116**, 1373—1375.)

Verfasser läfst in Fortsetzung früherer Versuche (vergl. *diese Zeitschr.* **1**, **461.** Ref.) Schwefeldämpfe verschiedener Temperatur auf den Oberflächen von Flüssigkeiten (Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, schweflige Säure, Kali und Natronlösungen) sich kondensieren und untersucht den Gehalt des weichen Schwefels an der löslichen und unlöslichen Modifikation. *Rosenheim.*

Über die Absorption von Selenwasserstoff durch flüssiges Selen bei hoher Temperatur, von H. Pélabon. (*Compt. rend.* **116**, 1292—1294.)

Verfasser beobachtet, dafs Selen, welches in geschlossener Röhre in einer Wasserstoffatmosphäre zum Schmelzen erhitzt wird, beträchtliche Mengen des entstehenden Selenwasserstoffes, die es beim Abkühlen eingeschlossen hält, absorbiert.

Rosenheim.

Über die Basicität der manganigen Säure, von G. Rousseau. (*Compt. rend.* **116**, 1060—1062.)

Die manganige Säure $Mn(OH)_4$ vermag zwar unter gewissen Bedingungen zwei Moleküle einer zweiwertigen Basis abzusättigen ($2CaO.MnO_2$), sie ist aber nicht als vierbasische Säure aufzufassen, sondern als eine zweibasische „Alkoholsäure“ in dem Sinne, dafs in dem normalen Salz $CaO.MnO_2$ die „sauren Funktionen“ abgesättigt sind, während das zweite Molekül Kalk in der basischen Verbindung $2CaO.MnO_2$ zwei „alkoholischen Funktionen“ entspricht. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Korrosion von Flufs- und Schweifseisen und über den Zerfall von Legierungen, von B. KOSMANN. (*Stahl u. Eisen* **18**, 149—152, 203—207.

Verfasser tritt der Ansicht entgegen, dafs der gebundene Kohlenstoff im Eisen als Legierung vorhanden sei, und versucht nachzuweisen, dafs bestimmte chemische Verbindungen, Eisenkarbide verschiedener Zusammensetzung, die Eigenschaften der Eisenarten bedingen. Weiterhin zeigt er, dafs die Angreifbarkeit der verschiedenen Eisensorten vor allem von der Konstitution des Eisens, die durch den Gehalt an Kohleneisen und durch die verschiedene Wärmetönung bestimmt ist, abhängig sei. *Rosenheim.*

Über die Fluorverbindungen des Kupfers, von POULENC. (*Compt. rend.* **116**, 1446—1449.)

Durch Einwirkung von gasförmiger Fluorwasserstoffsäure auf Kupferchlorür bei dunkler Rotglut erhielt Verfasser eine rubinrote Schmelze von krystallinischem Bruch, welche sich als Kupferfluorür Cu_2F_2 erwies. Durch Einwirkung von gasförmiger Fluorwasserstoffsäure auf amorphes Kupferfluorid, welches als weifses Pulver durch Zusammenschmelzen von Ammoniumfluorid mit wasserhaltigem Kupferfluorid erhalten wurde, stellt Verfasser ein weifses krystallinisches Pulver CuF_2 dar. Dasselbe war auch durch Einwirkung von Flufssäure auf Kupferoxyd zu erhalten. Durch Erhitzen von Kupferfluorid im Flufssäurestrom auf ca. 1100° wird Kupferfluorür erhalten. (Vergl. die Angaben von FRANCESCO MAURO *diese Zeitschr.* **2**, 30.) *Rosenheim.*

Über basische krystallisierte Selenate des Kupfers und Kobalts, von M. BOGDAN. (*Bull. soc. chim.* **8**, IX, 584—586.)

Durch Erhitzen der Lösungen von normalen Selenaten im geschlossenen Rohr auf 240—250° werden die Verbindungen $3CuO, 2SeO_3, 4H_2O$ in grünen Krystallen und rot gefärbtes $4CoO, 3SeO_3, H_2O$ erhalten. *Carl Friedheim.*

Über Doppelhalogenverbindungen des Goldes, eine Replik, von E. PETERSEN. (*Journ. pr. Chem.* **48**, 88—91.)

Verfasser glaubt entgegen der Annahme von KRÜSS und SCHMIDT annehmen zu dürfen, dafs die Produkte der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Gold weder ausschliefslich aus Gold und Trihaloidverbindung, noch aus Mischungen von Mono- und Trihaloidverbindungen bestehen können. Er schliefst auf das Vorhandensein von Auro-Aurihaloidverbindungen, wie $AuCl, AuCl_3$. (Vergl. G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT, *diese Zeitschr.* **4**, 155.) *Hofmann.*

Untersuchungen über einige stickstoffhaltige Platinverbindungen, von M. M. VÈZES. (*Ann. Chim. Phys.* **29**, 145—215.)

In den Platinhalogenverbindungen K_2PtX_4 können die Halogenatome ganz oder teilweise durch die Gruppe —ONO ersetzt und so Körper, die zwischen diesen und dem Kaliumplatonitrit $K_2Pt(NO_2)_4$ liegen, erhalten werden: in den Verbindungen K_2PtX_6 ist ein derartiger Ersatz nur zum Teil möglich, da das Kaliumplatinitrit nicht existenzfähig erscheint.

Von hierher gehörenden Körpern ist aufser dem Kaliumplatonitrit LANGS und NILSONS (*Journ. pr. Chem.* **88**, 415 und [2], **16**, 241) das von BLOMSTRAND (ibid. **3**, 214) durch direkte Einwirkung von Chlor und Brom auf jenes gewonnene Dichlorid und Dibromid $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$ und $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$ und die mittelst alkoholischer Jodlösung von NILSON (*Journ. pr. Chem.* [2], **21**, 172) hergestellte Platosoverbindung $K_2Pt(NO_2)_2J_2 + 2H_2O$ bisher bekannt gewesen: Es ist M. VÈZES gelungen, eine grofse Anzahl anderer derartiger Zwischenprodukte zu erhalten,

die teilweise früher von ihm nicht ihrer wahreu Natur nach erkannt und jetzt im Zusammenhang besprochen werden.

Ausgangspunkt für die Gewinnung derselben ist das Kaliumplatonitrit, welches nach Angaben von VÈZES am besten dadurch dargestellt wird, dafs eine Normallösung von Platinchlorid bei 60° so lange mit SO_2 behandelt wird, als NH_4Cl eine Fällung erzeugt, darauf durch eine kochende, gesättigte Lösung von KCl das K_2PtCl_4 zur Abscheidung gebracht, dieses durch Umkrystallisieren gereinigt und die tiefrote Lösung desselben in warmem Wasser mit einer konzentrierten warmen Lösung von KNO_2 im Überschufs versetzt wird. Das sich beim Erkalten aus der nun hellgelb gefärbten Flüssigkeit in wasserfreien, gelben Prismen ausscheidende Doppelnitrit giebt, behufs Reinigung umkrystallisiert, die von LANG, sowie NILSON beschriebenen wasserhaltigen, verwitternden Krystalle. Eine direkte Darstellung aus K_2PtCl_6 und KNO_2 ist wegen schwieriger Reinigung des entstehenden Rohproduktes weniger zu empfehlen.

(Das Kaliumplatonitrit giebt beim Eindampfen mit Säuren, am besten 1 Mol. H_2SO_4, tiefrote, glänzende feine Nadeln des sauren Kaliumtriplatohexanitrits $K_2H_4Pt_3O(NO_2)_6$ (vergl. Referat *diese Zeitschr.* **8**, 477 und 478). Der Körper entsteht stets in geringer Menge beim Eindampfen der zu beschreibenden Verbindungen, falls freie Säure zugegen ist.)

Behandelt man die kalte, konzentrirte Lösung des $K_2Pt(NO_2)_4$ mit Chlor, so geht unter Freiwerden von Nitrose die Färbung derselben durch Gelbgrün in Grün über, und es scheiden sich bald grofse Mengen des von BLOMSTRAND dargestellten, aber nicht näher untersuchten Kaliumplatinidichlornitrits, welches also durch direkte Addition nach der Gleichung $K_2Pt(NO_2)_4 + Cl_2 = K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$ entsteht, aus, während nur sehr wenig desselben in der Mutterlauge verbleibt und daraus durch Eindampfen zur Abscheidung gebracht werden kann. Dieselbe enthält aufserdem durch weitergehende Einwirkung des Chlors gebildetes K_2PtCl_6. In der Wärme verläuft die Umsetzung schneller, die Gefahr der Bildung des Doppelchlorides ist aber auch gröfser.

Der früher (*Compt. rend.* **112**, 616) von VÈZES als Kaliumplatinichlornitrit bezeichnete, hellgelbe, klinorhombische Krystalle bildende Körper löst sich in der 40fachen Menge kalten, in der 20fachen warmen Wassers und in Alkohol, ist in Kaliumchlorid unlöslich, wenig löslich in Kaliumnitrit. —

Auch Chlorwasserstoffsäure kann zum Kaliumplatonitrit Chlor addieren, dabei wird jedoch gleichzeitig ein Teil der NO_2-Gruppen unter Ersatz durch Chlor abgespalten: So entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die heifse, konzentrierte Lösung des Nitrits oder besser durch momentanes Eingiefsen der letzteren in überschüssige starke Chlorwasserstoffsäure unter Grünfärbung und lebhafter Gasentwickelung nach der Gleichung $K_2Pt(NO_2)_4 + 5HCl = K_2Pt(NO_2)Cl_5 + HNO_2 + 2NO + 2H_2O$ ein lebhaft gelbes, sehr schwer lösliches, im äufseren dem K_2PtCl_6 gleichendes, aber durch sein Verhalten im polarisierten Licht davon sofort zu unterscheidendes Kaliumplatinipentachlornitrit, welches durch weitergehende Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von HNO_2 leicht in K_2PtCl_6 übergeführt wird. (Früher, *Compt. rend.* **110**, 757, nahm VÈZES an, dafs die Zusammensetzung desselben $K_2Pt(NO)Cl_5$ sei.)

Zwischen beiden Verbindungen liegt das Kaliumplatinitrichlornitrit $K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$, welches durch einen mäfsigen Überschufs von HCl gleichfalls aus $K_2Pt(NO_2)_4$ gewonnen werden kann, besser aber aus dem später zu beschreibenden

Kaliumplatomonochlornitrit und Chlorwasser nach der Gleichung $K_2Pt(NO_2)_3Cl + Cl_2 = K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$ in gelben, sehr leicht löslichen Prismen erhalten wird.

Mit Ausnahme des mit 2 Mol. H_2O krystallisierenden Pentachlorids sind sämtliche Salze an der Luft und bei 100° beständig, auch die wässerige Lösung des Trichlorids verändert sich beim Kochen nicht, während das Dichlorid hierbei im Sinne der Gleichung $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2 = K_2Pt(NO_2)_2Cl_2 + 2NO_2$ zerfällt, und das Pentachlorid in der Kälte langsam, in der Hitze sofort unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumplatinchlorid, wie folgt, zersetzt wird:

$$4(K_2PtNO_2 . Cl_5) = 3K_2PtCl_6 + K_2Pt(NO_2)_2Cl_2 + 2NO_2.$$

Das hierbei entstehende Kaliumplatodichloronitrit kann aber auch noch auf andere Weise erhalten werden: Im Gegensatz zu der bei Einwirkung von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auf das $K_2Pt(NO_2)_4$ verlaufenden Reaktion tritt bei Anwendung von 1 oder 2 Mol. derselben ein ganz glatter Ersatz der NO_2-Gruppe durch Cl ein, und es bilden sich bei Anwendung verdünnter Lösungen und durch vorsichtiges Eindampfen nach der Gleichung

$$K_2Pt(NO_2)_4 + HCl = K_2Pt(NO_2)_3Cl + HNO_2$$

zunächst glänzend gelbe, sehr leicht lösliche, luftbeständige Blättchen des mit 2 Mol. H_2O krystallisirenden Kaliumplatomonochlornitrits, sodann bei 2 Mol. HCl in entsprechender Weise das Kaliumplatodichlornitrit, welches jedoch reiner durch Einwirkung von Kaliumplatinchlorid oder -chlorür auf das Nitrit im Sinne der Gleichungen

$$K_2PtCl_4 + K_2Pt(NO_2)_4 = 2K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$$

$$\text{und } K_2PtCl_6 + 2K_2Pt(NO_2)_4 = 3K_2Pt(NO_2)_2Cl_6 + 2NO_2$$

und starkes Eindampfen in gelben klinorhombischen Prismen erhalten wird.

Beide Körper geben mit der dreifachen Menge kalten, der doppelten Menge warmen Wassers eine auch beim Kochen beständige Lösung.

Auch durch Eindampfen von Kaliumplatinchlorid oder -chlorür mit Kaliumnitrit bildet sich die Dichlorverbindung, wie folgt, sofort

$$K_2PtCl_4 + 2KNO_2 = K_2Pt(NO_2)_2Cl_2 + 2KCl$$

$$K_2PtCl_6 + 4KNO_2 = K_2Pt(NO_2)_2Cl_2 + 4KCl + 2NO_2,$$

wird aber durch mehr KNO_2 in die Monochlorverbindung und schliefslich beim Kochen, ebenso wie alle angeführten Verbindungen und K_2PtCl_4, sowie K_2PtCl_6 vollständig in $K_2Pt(NO_2)_4$ übergeführt. Chlor und HCl verwandeln dagegen sämtliche Substitutionsprodukte schliefslich in K_2PtCl_6.

Von den Bromverbindungen fehlt das entsprechende Pentabromid, während dagegen das bei den Chlorverbindungen nicht erhaltene Tetraglied hier existiert. Im Gegensatz zu der Einwirkung des Chlors lassen sich durch direkte Behandlung des $K_2Pt(NO_2)_4$ mit der berechneten Menge Broms in mäfsiger Wärme im Sinne der Gleichungen

$$K_2Pt(NO_2)_4 + Br_2 = K_2Pt(NO_2)_4Br_2$$

$$K_2Pt(NO_2)_4 + Br_2 = K_2Pt(NO_2)_3Br_3 + NO_2$$

$$K_2Pt(NO_2)_4 + Br_4 = K_2Pt(NO_2)_2Br_4 + 2NO_2$$

die drei Bromplatiniverbindungen darstellen: Aus der zunächst braun gewordenen Lösung scheidet sich in lebhaft gelben, klinorhombischen Prismen das BLOMSTRANDsche Kaliumplatinidibromnitrit aus, welches durch fortgesetzte Einwirkung des Broms in das rote, rhomboedrische, flache Prismen bildende, früher (*Compt. rend.* **112**, 616) als $\dot{K}_2Pt(NO)NO_2Br_3$ betrachtete Tribromid und schliefslich in das Tetrabromid, in lange rote Prismen (*Compt. rend.* **115**, 44), die durch Eindampfen

[illegible] — [illegible]

$$[illegible]$$

[illegible]

[illegible] Kaliumplatinnitrit [illegible] Brom [illegible] [illegible] K_2PtBr_4 [illegible] Chlorverbindungen ein. —

[illegible] $K_2Pt(NO_2)_2J_2$ — [illegible] $K_2Pt(NO_2)_2J_2$ und $K_2Pt(NO_2)_2J_4$ von Vèzes dargestellt.

[illegible] in der Kälte ohne Einwirkung auf Kaliumplatinnitrit ist, entsteht in der Wärme das von Nilson zuerst [illegible] Platodijodonitrit, [illegible] anders als beim Chlor und Brom, [illegible] Auch Digerieren mit einem Überschuss von Jod [illegible] hat keinen anderen Erfolg. dagegen bilden sich beim Digerieren mit alkoholischer Jodlösung bei 50° glänzend schwarze, grün reflektierende Krystalle des Kaliumplatinitetrajodonitrits $K_2Pt(NO_2)_2J_4$ (vergl. *Compt. rend.* **113**. 696), beim vorsichtigen Eindampfen damit ebensolche, braun reflektierende des Kaliumplatinipentajodonitrits $K_2Pt(NO_2)J_5$ (früher *Compt. rend.* **113**. 696 als K_2NOPtJ_5 aufgefasst); beide Verbindungen sind in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht mit tiefbrauner Farbe löslich, zersetzen sich beim Kochen unter Bildung des Nilsonschen Salzes — die letztere scheidet dabei gleichzeitig Platinjodür ab — und verhalten sich entsprechend den Chlor- und Bromverbindungen. HJ und $K_2Pt(NO_2)_4$ verwandeln sie gleichfalls in das Kaliumplatodijodonitrit.

Dasselbe kam durch Brom in die entsprechende Bromverbindung, diese durch Chlor in das Kaliumplatodichloronitrit verwandelt werden, doch entstehen im letzten Falle durch weitergehende Einwirkung des Halogens leicht die von L. Pitkin (*Amer. Chem. Soc.* **1**. 472. **2**. 196) beschriebenen Bromochloroplatinate K_2PtX_6. Natriumplatonitrit, das schwerer als $K_2Pt(NO_2)_4$ rein darzustellen ist, liefert weder mit HCl noch mit Cl krystallisierte Verbindungen.

Sämtliche erhaltenen Körper zersetzen sich bei Rotglut unter Bildung von Platin je nach der Menge des vorhandenen Halogens zu Kaliumchlorid, -bromid und -jodid, event. unter Entwickelung von Chlor oder Stickstoffdioxyd. Vergl. hierzu: Blomstrandt's Chemie der Jetztzeit, **5**, 352, *Journ. pr. Chem.* (2) **3**. 186 und Graham-Otto, zweite Aufl., IV. 2, S. 1181. *Carl Friedheim.*

Analytische und angewandte Chemie.

Über die Einwirkung von Zink und Magnesium auf Metallsalzlösungen und die Bestimmung des Kaliums, von A. Villiers und F. Berg. (*Compt. rend.* **116**, 1524—1527 und *Bull. soc. chim.* **8,** IX, 602—606.)

Wie längst bekannt, aber den Verfassern anscheinend entgangen, fällt Zink, je nach dem Grade der Reinheit, Metalle aus den Lösungen ihrer Salze nicht in reinem Zustande aus: Verfasser finden dies ebenfalls und empfehlen Magnesium für gleiche Zwecke, besonders zur Fällung von Cu, Au und Pt, letzteres aus Kaliumplatinchlorid in salzsaurer Lösung. [Rousin (*Bull. soc. chim.* 1866, 93) und Hartley (*Chem. News.* 1866, 73) haben auch diese Thatsache bereits ausführlich erörtert. Ref.] *Carl Friedheim.*

Über die Bestimmung des Mangans durch die Oxydationsmethoden, von A. Carnot. (*Compt. rend.* **116,** 1375—1378.)

Verfasser hebt hervor, dafs die Bestimmung von Mangan durch oxydimetrische Methoden, sowohl auf gasanalytischem, wie auf mafsanalytischem Wege nur dann genaue Resultate gebe, wenn man dasselbe als wohl charakterisiertes, konstant zusammengesetztes Superoxyd abgeschieden hat. Hierzu eignet sich am besten die Methode der Abscheidung mittelst Kaliumchlorats und Salpetersäure oder mittelst Ammoniaks und Wasserstoffsuperoxyds. Bei letzterer wird die konstant zusammengesetzte Verbindung Mn_6O_{11} erhalten. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung des Quecksilbers in verdünnten Sublimatlösungen, von Leo Vignon. (*Bull. soc. chim.* **9,** III, 504—506.)

Es wird eine kolorimetrische Bestimmung mit Schwefelwasserstoffwasser vorgeschlagen. *Carl Friedheim.*

Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrome, von P. Jannasch und W. Remmler. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26,** 1422—1425.) **IV. Die Trennung des Bleis von Zinn und von Antimon.**

Man erwärmt die gefällten, gewaschenen und gewogenen Sulfide in einem Bromstrome, wobei das flüchtige Bromzinn in Salzsäure aufgefangen, wiederholt mit Salpetersäure eingedampft und schliefslich als Zinnsäure gewogen wird, während man das quantitativ zurückgebliebene Bromblei durch Chlorwasser in Chlorid überführt und als Sulfat bestimmt. Später wurden die abgewogenen Substanzen zur bequemeren Überführung in Sulfide mit der 6—10fachen Menge Schwefelpulver in einem besonderen Glasgefäfs (vergl. Figur im Orig.) im trockenen Schwefelwasserstoffstrom erhitzt und wie oben weiterbehandelt. Das völlige Sulfurieren gröblicher Zinnstückchen, oder geglühten Zinnoxyds geschieht leicht durch Erhitzen mit einem Schwefel-Jodgemenge mit 10—15°/o J im H_2S-Strom, noch leichter das Sulfurieren metallischen Antimons, geglühten Antimonoxyds, oder organischer Antimonylverbindungen. *Moraht.*

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, von P. Jannasch. IV. Mitteilung. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26,** 1496—1499.)

Als beste Methode zur Trennung von Blei und Silber wird empfohlen, je 0.5 g der vorliegenden Metallsalze in 50 ccm Wasser zu lösen, 2 ccm starke HNO_3 hinzuzufügen und das Blei in der Kälte mit 15—20 ccm eines Gemisches 2°/oiger Wasserstoffsuperoxydlösung und 15 ccm konzentriertem Ammoniak als Hyperoxyd-

hydrat zu fällen, worauf noch weitere 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammonkarbonat hinzugefügt werden. Das Blei im Niederschlag wird als Sulfat oder einfacher als Oxyd, das Silber im Filtrat als Chlorid bestimmt. Wismut läfst sich vom Silber auf gleiche Weise als Hyperoxydhydrat trennen und als Bi_2O_3 bestimmen. *Moraht.*

Über die Trennung von Blei und Silber in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure, von P. Jannasch. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1500.)

Man löst je 0.5—0.6 g der Nitrate in 100 ccm Wasser, fügt 2 ccm verdünnte HNO_3 hinzu, fällt die kochende Lösung in einer Porzellanschale mit heifser, zehnprozentiger, annähernd berechneter Kaliumbichromatlösung, fügt unter Umrühren 15 ccm verdünntes Ammoniak (1 : 3) hinzu und erwärmt die restierende Bleichromatfällung 15—20 Minuten auf dem Wasserbade. Der kalt filtrierte und ausgewaschene Niederschlag wird als Chromat, oder besser nach dem Veraschen gewogen, während das Silber im Filtrat als Chlorid bestimmt wird.

Moraht.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure, von M. A. Villiers und Fr. Berg. (*Bull. soc. chim.* **9**, III. 486—490.)

Vorschriften für Fällung und Wägung des phosphormolybdänsauren Ammons mit Hülfe der von Sonnenschein und Eggertz angewendeten Lösung von Ammoniummolybdat, die ohne Berücksichtigung der eingehenden Arbeiten von Hundeshagen (*Zeitschr. anal. Chem.* **28**, 141) und Finkener (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1638) u. a. gegeben werden und mit den dort angegebenen Resultaten meistenteils in Widerspruch stehen. *Carl Friedheim.*

Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure, von M. Holleman. (*Rec. trav. chim.* **12**, 1—11.)

Gründet sich auf die Reaktion mit Silbernitrat in essigsaurer Lösung, wobei sich quantitativ Ag_3PO_4 bildet. Im Filtrate wird der Überschufs an Silbernitrat nach Volhards Methode zurücktitriert. Das Silberphosphat mufs vor dem Zutritt des Lichtes geschützt werden. *Hofmann.*

Über die A. Guyardsche Titration des Mangans mit Permanganat und dessen Permanganate des Mangans, von Alex. Gorgeu. (*Bull. soc. chim.* **9**, III, 490—496.)

E. Donath hat bereits nachgewiesen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1881, 982), dafs die Guyardsche Titrationsmethode: $3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2KCl + 4HCl$ wegen des Entstehens der freien, Mangan in Lösung haltenden Salzsäure nur dann richtige Werte giebt, wenn bei Gegenwart von Na_2CO_3 die zu untersuchende Manganlösung in titriertes Permanganat fliefst. Verfasser bestätigt die Richtigkeit dieser Angaben, empfiehlt dabei sehr langsam zuzusetzen und heftig zu schütteln, und kann im übrigen auch Guyards Angaben über die Existenz von Manganaten und Permanganaten des Mangans nicht bestätigen. (In Deutschland wird meistenteils jetzt ohnehin nicht nach Guyard, sondern nach dem vorzüglichen Volhardschen Verfahren gearbeitet. Ref.) *Carl Friedheim.*

Eine Modifikation der Zinnchlorürmethode zur Eisentitration, von R. W. Mahon. (*Amer. Chem. Journ.* **15**, 360—362).

Die Lösung des Eisenerzes in Salzsäure, die alles Eisen nach Oxydation mit Kaliumchlorat als Oxyd enthält, hat ein Volumen von ungefähr 125 ccm und mufs mindestens 40 ccm Salzsäure 1,20 enthalten. Es wird als Indikator 15 ccm einer Lösung, die im Liter 34 g $HgCl_2$ und 0.05 g Platin als Chlorid

enthält, zugesetzt und dann in der Siedehitze mit Zinnchlorür titriert. Sobald alles reduziert ist, fällt ein stark gefärbter Niederschlag von Quecksilberchlorür, Quecksilber und Platin aus. *Rosenheim.*

Spezifische Gewichte von Chlorkalklösungen, von G. Lunge und F. Bachofen. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 326—328.)

Verfasser stellen eine Tabelle der spez. Gew. von Chlorkalklösungen, berechnet auf den Gehalt von bleichendem Chlor im Liter, auf. *Rosenheim.*

Die neuere Entwickelung der pharmazeutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der synthetisch gewonnenen Heilmittel, von H. Erdmann. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 379—382.)

Verfasser sucht in dem vor der Hauptversammlung der Deutsch. Ges. für angew. Chem. gehaltenen Vortrag Gesetzmäſsigkeiten über die Giftigkeit der chemischen Elemente einerseits und ihre Verwendbarkeit zu Medikamenten andererseits festzustellen. Er kommt u. a. zu der Folgerung, daſs „die Giftigkeit eines chemischen Elementes annähernd umgekehrt proportional ist der Häufigkeit seines Vorkommens auf der Erdrinde". *Rosenheim.*

Über die Filtration von Lösungen, von R. Lezé. (*Compt. rend.* **116**, 1440—1441.)

Vereinfachung am Kohlensäure-Apparat von Lunge und Marchlewski, von G. Lunge. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 395.)

Zuverlässiger Destillieraufsatz, von L. L. de Koninck. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 394—395.)

Thermometer und Barothermoskop, von F. Salomon. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 376—379.)

Beschreibung eines Apparates, der die Volumina der Gase bei verschiedenen Drucken und Temperaturen selbstthätig angiebt. *Rosenheim.*

Über einige neue Laboratoriumsapparate, von Otto N. Witt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1694—1698.)

Beschreibung einer neuen Laboratoriumspresse und eines Rührwerkes (vergl. die Figuren im Original), die beide zu empfehlen sind. *Moraht.*

Neuer Hahn für Vacuumexsiccatoren, von O. Ernst. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1698—1699.)

Beschreibung eines bequemen Exsiccatorhahns, der nur wenig aus dem Exsiccator hervorragt (vergl. Figur im Original). *Moraht.*

Über das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° C., von Max von Recklinghausen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1514—1517.)

Versuche ergaben die Gleichwertigkeit des von der physikalisch-technischen Reichsanstalt empfohlenen Quecksilberthermometers bis zu 550° mit dem Luftthermometer. *Moraht.*

Über eine Kannelkohle aus dem Ostrau-Karwiner Becken, von M. Gröger. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 283.)

Kaskaden-Apparat aus Platin zur Konzentration der Schwefelsäure, von G. Siebert. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 346—347.)

Zur Geschichte der Kalidüngerfabrikation in Staſsfurt, von A. Frank. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 325—326.)

Freibergs chemischer Boden, von Cl. Winkler. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 372—376.)

Historischer Vortrag über die Bedeutung Freibergs für die Entwickelung der

Chemie, gehalten anläfslich der Hauptversammlung der Deutsch. Ges für angewandte Chemie. *Rosenheim.*

Wirkung der Elektrizität auf die Kohlenstoffaufnahme des Eisens durch Zementierung, von J. GARNIER. (*Compt. rend.* **116**, 1449—1451.)

Bei 1000° läfst sich Eisen unter Einwirkung eines schwachen elektrischen Stromes (50 Amp. 2.5 Volt) sehr schnell härten. *Rosenheim.*

Magnesiahaltige Kreide aus der Gegend von Guise (Aisne), von H. BOURSAULT. (*Compt. rend.* **116**, 1467—1468.)

Über die Entmischung (Läuterung) der Legierungen und den Zerfall der Metalle, von B. KOSMANN. (*Stahl u. Eisen* **13**, 507—511, 600—603.)

Die beim Erstarren inhomogener Schmelzflüsse eintretende Trennung der Bestandteile, welche man bisher als Saigerung, nach VOIGT als Differentiation bezeichnet, nennt Verfasser „Läuterung" und erklärt dieselbe dadurch, dafs die beim Erstarren der am schwersten schmelzbaren, also zuerst festwerdenden Bestandteile freiwerdende Wärme durch Umwandlung in chemische Energie die Bildung neuer chemischer Verbindungen veranlafst, oder in den zuletzt entstandenen Teilen aufgespeichert die Umlagerung dieser aus einem labilen in den stabilen Zustand veranlafst. Auch die Veränderung schnell abgekühlter Metalle und die Entsilberung von Blei wird in ähnlicher Weise erklärt. *Carl Friedheim.*

Die Verhüttung von Titaneisenerzen im Hochofen, von M. KNÖRTZER. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) **9**, 456—465.)

Verfasser führt auf Grund eines Gutachtens von ROSSI an ein amerikanisches Bergamt im Februar 1893 aus, dafs eine rationelle Verhüttung des Titaneisens möglich ist, und dafs gute Produkte dabei erzielt werden. *Rosenheim.*

Über die Raffinage von rohem Wismut, von M. KNÖRTZER. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) **9**, 465—468.)

Eine neue Methode der Reduktion von Metalloxyden, von WM. H. GREENE und WM. H. WAHL. (*Journ. Frankl. Inst.* **135**, 453—459.)

Verfasser schlagen als bequeme technische Methode zur Reduktion von Metalloxyden und zur Darstellung von Legierungen das Schmelzen der Oxyde mit Siliciumeisen bei Gegenwart von Kalk, Magnesia oder Thonerde vor, z. B. $2MnO + Si = SiO_2 + 2Mn$. Die Kieselsäure bildet mit der vorhandenen Base eine Silikatschlacke, während das reduzierte Metall eine Legierung eingeht. *Moraht.*

Über die Bestimmung geringer Mengen brennbarer Gase in der Luft, von H. LE CHATELIER. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29** (1893), 289—321.)

Die zahlreichen interessanten Einzelheiten dieser werthvollen Arbeit können im Auszug nicht wiedergegeben werden. *Rosenheim.*

Der Einflufs des Schwefels im Steinkohlengas auf die Bestimmung des Schwefels durch oxydierende Schmelze, von M. VAN SEEUWEN. (*Rec. trav. chim.* **11**, 103—105.)

Reinigung der Abwässer der Stadt Paris mittelst Eisenoxydsulfats, von A. und P. BUISINE. (*Bull. soc. chim.* **8**, IX, 542—555.)

Die Goldextraktion aus Erzen mittelst Kaliumcyanids, von M. KNÖRTZER. (*Bull. soc. chim.* **8**, IX, 529—541.)

Eine tüchtige theoretische Durcharbeitung des vielfach besprochenen, besonders für afrikanische Erze in Anwendung befindlichen MAC. ARTHUR-FOREST Prozesses. *Carl Friedheim.*

Über Doppelhalogenverbindungen des Antimons und Rubidiums.

Von

H. L. Wheeler.[1]

Mit sieben Figuren im Text.

Die Untersuchungen über die Doppelverbindungen des Antimons und Rubidiums haben sich bisher nur auf die Chloride erstreckt und zur Beschreibung folgender Verbindungen geführt:

1 : 1	Rubidium-Antimonchlorid	$RbCl$,	$SbCl_3$
5 : 3	„ „	$5RbCl$,	$3SbCl_3$
23 : 10	„ „	$23RbCl$,	$10SbCl_3$
6 : 1	„ „	$6RbCl$,	$SbCl_3$.

Remsen und Saunders, welche die drei erstgenannten Körper beschrieben,[2] kamen auf Grund sorgfältiger Untersuchungen zu dem Schlusse, daſs der vierte, von Goddefroy[3] erwähnte, nicht existiert.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit zeigte,[4] daſs von Doppelverbindungen der Arsenhalogenverbindungen mit denen des Cäsiums und Rubidiums wahrscheinlich nur der 3 : 2-Typus existiert, und es schien daher, um so mehr als Schäffer bei den Doppelhalogenverbindungen des Antimons mit Natrium, Kalium und Ammonium dieselbe Verbindungsform beobachtete, und Setterberg und später Remsen und Saunders ein Cäsium-Antimonchlorid $3CsCl$, $2SbCl_3$ beschrieben haben, die Annahme gerechtfertigt, daſs auch für Antimon und Rubidium Verbindungen analoger Art existieren.

Eine erneute sorgfältige Untersuchung der Chlordoppelverbindungen, welche ebenfalls sich auf die des Broms und Jods erstreckte, führte zur Darstellung der folgenden Körper:

$RbCl$, $2SbCl_3$, H_2O
$RbCl$, $SbCl_3$
$3RbCl$, $2SbCl_3$, $3RbBr$, $2SbBr_3$, $3RbJ$, $2SbJ_3$
$23RbCl$, $10SbCl_3$ (?) $23RbBr$, $10SbBr_3$ (?).

Die erste Verbindung repräsentiert einen neuen, von Remsen und Saunders nicht beobachteten Typus von Antimon-Rubidiumhalogenverbindungen. Die Verbindung 1 : 1 bestätigt deren Resultate, und die 3 : 2-Reihe des Chlorids, Bromids und Jodids ist, wie erwartet, den bekannten analog.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von C. Friedheim. Berlin.

[2] *Amer. Chem. Journ.* **14**, 152. — [3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8**, 9.

[4] *Diese Zeitschr.* **4**, 451.

Der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung der Verbindungen der letzteren und der von REMSEN und SAUNDERS angenommenen 5 : 3-Formel ist gering, und es sei hervorgehoben, dafs diese Forscher ihre Formel nicht als definitiv betrachten, da sie bemerken, dafs „die aus den verschiedenen Proben erhaltenen analytischen Werte beträchtlich differieren und es nicht möglich erscheint, das Salz in reinem Zustande zu erhalten“. Es sei hervorgehoben, dafs bei der vorliegenden Untersuchung die Mehrzahl der Analysen des 3 : 2-Chlorids zwischen den Formeln 3 : 2 und 5 : 3 liegende Werte ergab, dafs jedoch die leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Brom- und Jodverbindungen Resultate, die fast der ersteren Formel entsprachen, ergaben und dafs aufserdem alle drei Halogenverbindungen hexagonal krystallisieren und ein den Arsensalzen 3 : 2 nahekommendes Axenverhältnis zeigen.

Die Chloride und Bromide mit der komplizierten Zusammensetzung 23 : 10 bestätigen die von REMSEN und SAUNDERS am Chlorid gemachten Beobachtungen. Wenn auch die von ihnen vorgeschlagenen Formeln beibehalten wurden, so bleiben dieselben nichtsdestoweniger fraglich, denn es wird weiter unten gezeigt werden, dafs, wie REMSEN und SAUNDERS bemerkten, das Verhältnis 16 : 7 sehr nahe den analytischen Werten entspricht, und dem sei hinzugefügt, dafs auch die Verhältnisse 9 : 4 und 7 : 3 nur so wenig von den beiden ersteren differieren, dafs eine Entscheidung auf Grund der Analysenresultate überhaupt äufserst schwierig erscheint.

Zur Darstellung der Doppelhalogenverbindungen wurden die Komponenten unter Zusatz der entsprechenden verdünnten, meist 10%igen Säuren gemischt und so lange, bis beim Abkühlen Krystallbildung eintrat, eingedampft. (Weitere Einzelheiten werden bei der Beschreibung der einzelnen Salze angeführt werden.) In jedem einzelnen Falle wurden Proben verschiedener Darstellung untersucht; auch wurde versucht, annähernd die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher diese Doppelhalogenverbindungen entstehen. Noch sei erwähnt, dafs, abgesehen von zwei Antimonbestimmungen, die, wie sich herausstellte, mit einem Fehler behaftet waren, sämtliche ausgeführten Bestimmungen ohne jedwede Auswahl in folgendem mitgeteilt werden.

Zur Analyse, die mit etwas weniger als 0.5 g ausgeführt wurde, wurden die einzelnen Salze aus der Mutterlauge herausgenommen und nach Abpressen zwischen glatten Filtrierpapier kurze Zeit an der Luft getrocknet. Zur Bestimmung der Halogene wurde nach Zusatz von Weinsäure und Salpetersäure die Lösung

mit Silbernitrat mehrere Stunden erwärmt, nach zwölfstündigem Stehen im Goochschen Tiegel filtriert und die Silberhalogenverbindung in bekannter Weise zur Wägung gebracht. Antimon und Rubidium wurden in besonderen Proben derart bestimmt, daſs nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Verdünnung mit kochendem Wasser das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag nach dem Abkühlen im Goochschen Tiegel gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und, nach dem Trocknen bei 230° in einem mit CO_2 gefüllten Ofen, als Sb_2S_3 gewogen wurde. Durch Eindampfen des Filtrates mit einem Überschuſs an H_2SO_4, Abrauchen derselben und Überführung des Sulfates nach Krüss in einer Ammoniakatmosphäre in neutrales Sulfat wurde das Rubidium als Rb_2SO_4 zur Wägung gebracht. (Gebrauchte Atomgewichte Cl = 35.5, Br = 80, J = 127, Rb = 85.5.)

Doppelchloride.

Mit Ausnahme des, ähnlich wie 3RbCl, $2AsCl_3$ und 3CsCl, $2AsCl_3$, schwach gelb gefärbten Salzes 3RbCl, $2SbCl_3$ sind die Verbindungen farblos und scheinen je nach der Menge des in ihnen enthaltenen Antimons mehr oder weniger beständig zu sein.

1 : 2 Rubidiumantimonchlorid: RbCl, $2SbCl_3$, H_2O.

Diese, wie erwähnt, neue Verbindung wird durch Eindampfen von mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösungen, die 10, 8 oder 6 Mol. $SbCl_3$ auf 1 Mol. RbCl enthalten, gewonnen. Hierbei entstehen übersättigte Lösungen, welche sich mitunter tagelang ohne Anzeichen der Krystallisation halten, aus denen sich aber durch Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe lange, monokline, farblose Tafeln ausscheiden. Analysen verschiedener Proben ergaben:

	Aus $10SbCl_3 + 1RbCl$			$8SbCl_3$ + 1RbCl	$6SbCl_3$ + 1RbCl	Berechnet für RbCl, $2SbCl_3$, H_2O
Rb	14.61	14.71	14.74	14.64	15.07	14.44
Sb	40.75	40.97	41.09	41.07	40.97	40.54
Cl	41.83	41.53	41.11	—	—	41.98
H_2O	3.20	3.10	3.18	3.08	—	3.04

Die unmittelbar aus der Mutterlauge herausgenommenen glänzenden Krystalle trüben und zersetzen sich an der Luft. Bei der Herstellung der Analysenproben wurde daher das bis zur Entfernung des mechanisch anhaftenden Wassers zwischen Filtrierpapier zerdrückte und gepreſste Material sofort in das Wägerohr gebracht. Mit Hülfe des bei 77° liegenden Schmelzpunktes läſst sich dies Salz leicht von den übrigen farblosen Verbindungen unterscheiden.

1 : 1 Rubidiumantimonchlorid: RbCl, $SbCl_3$.

Diese zuerst von Remsen und Saunders beschriebene Verbindung bildet sich nach ihrer Angabe „bei einem sehr grofsen Überschufs von Antimonchlorid in farblosen, langgestreckten, anscheinend orthorhombischen Krystallen". Nach meinen Erfahrungen entstehen aus chlorwasserstoffsauren Mischungen, die 4 oder 3 Mol. $SbCl_3$ auf 1 Mol. RbCl enthalten, bei starker Konzentration aus der mehr oder weniger sirupösen Mutterlauge ähnliche Krystalle, welche — die Rubidiumbestimmungen fallen aus diesem Grunde zu niedrig, die Antimonbestimmungen zu hoch aus — bei der Analyse ergaben:

	Aus $4SbCl_3$ + RbCl	Aus $3SbCl_3$ + RbCl	Berechnet für RbCl, $SbCl_3$
Rb	23.67	23.96	24.61
Sb	35.38	34.99	34.53
Cl	40.70	40.73	40.86

Mischungen von 2½ Mol. $SbCl_3$ und 1 Mol. RbCl geben Gemenge des eben beschriebenen mit dem später zu beschreibenden gelben Salzes. Wie schon Remsen und Saunders beobachteten, verlieren die Krystalle sehr schnell ihren Glanz an der Luft. Sie zeigen ferner unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure keinen bestimmten Schmelzpunkt.

3 : 2 Rubidiumantimonchlorid: 3RbCl, $2SbCl_3$.

Dieses von Remsen und Saunders als 5RbCl, $3SbCl_3$ betrachtete Salz entsteht nach ihnen durch Zusatz eines „beträchtlichen" Überschusses von $SbCl_3$ zu einer Lösung der Verbindung 23RbCl, $10SbCl_3$. Sie beschreiben die Krystalle als bisweilen rhomboëdrisch von blafsgelber Farbe und erwähnen dies als „bemerkenswert", weil die komplizierter zusammengesetzte Verbindung 23RbCl, $10SbCl_3$ und die einfachere RbCl, $SbCl_3$ beide farblos seien, doch sei bemerkt, dafs das Cäsiumsalz $Cs_3Sb_2Cl_9$(3CsCl, $2SbCl_3$) auch gelb ist. Dem sei hinzugefügt, dafs auch 3CsCl, $2AsCl_3$ und 3RbCl, $2AsCl_3$ schwach gelb gefärbt sind. Remsen und Saunders bemerken des weiteren: „Die aufgestellte Formel erscheint nicht sehr einfach, und kann kaum als endgültige angesehen werden, da die Formel dieser Rubidiumverbindung, die infolge ihrer grofsen Neigung in das kompliziert zusammengesetzte Salz 23 : 10 überzugehen, nicht umkrystallisiert werden kann.

Ich fand, dafs beim Vermischen von $SbCl_3$- und RbCl-Lösungen im Verhältnis von 1⅕ Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren ein schwach gelb gefärbtes rhomboedrisches Salz entsteht. Einmal waren gelbe rhomboedrische Krystalle, die sich aus 2 Mol. $SbCl_3$ und

1 Mol. RbCl in starker HCl ausgeschieden hatten, mit farblosen hexagonalen Krystallen, vermutlich der Verbindung 23RbCl, $10SbCl_3$, durchsetzt. Des weiteren wurde ermittelt, dafs die Löslichkeit dieser beiden Verbindungen in warmer Mutterlauge eine sehr verschiedene ist: die gelben Krystalle lösen sich sehr schwierig, die weifsen fast ohne Temperaturerhöhung. Werden die ersteren in der Mutterlauge erwärmt, so verlieren sie, ohne die Gelbfärbung einzubüfsen, vollständig ihren Glanz. Wahrscheinlich werden dabei, ohne dafs eine Zersetzung eintritt, die Verunreinigungen herausgelöst, da die Zersetzungsprodukte und die übrigen Verbindungen farblos sind.

Analysen von einer so hergestellten Krystallprobe näherten sich sehr der Formel 3RbCl, $2SbCl_3$. Analysenresultate:

	Aus $2SbCl_3$ + RbCl		Aus $1^1/_5$ $SbCl_3$ + RbCl		Aus $2SbCl_3$ + RbCl (Erwärmt)	Berechnet für 3RbCl,$2SbCl_3$	Berechnet für 5RbCl,$3SbCl_3$
Rb	32.57	32.19	33.34	31.86	31.30	31.44	33.28
Sb	28.68	28.67	28.55	28.46	29.44	29.41	28.03
Cl	38.38	38.42	38.32	—	38.98	39.15	38.69

23 : 10 (?) Rubidiumantimonchlorid: 23RbCl, $10SbCl_3$.[1]

Durch Vermischen von 1 Mol. $SbCl_3$ mit 1, 4 oder 6 Mol. RbCl werden die „farblosen, sechsseitigen, abgeplatteten oder dicker ausgebildeten Krystalle“ erhalten, denen Remsen und Saunders die Zusammensetzung 23RbCl, $10SbCl_3$ zuschreiben. Der Durchschnitt der Analysenresultate von Proben der verschiedenen Darstellungen gab Werte, die nahe mit denjenigen jener Autoren übereinstimmen, aber bisweilen stellte sich das Verhältnis Rb : Sb etwas niedriger.

	Aus 6RbCl + $1SbCl_3$		Aus 4RbCl + $1SbCl_3$	Aus 1RbCl + $1SbCl_3$	Aus 10 % HCl umkrystallisiert	Durchschnitt	Durchschnitt Verhältnis
Gb	38.98	38.55	38.83	38.62	38.60	38.716	2.28
Sb	23.76	—	23.98	23.52	23.81	23.767	1.00
Cl	37.16	36.97	—	—	36.95	37.026	5.26

Berechnet für	23RbCl, $10SbCl_3$	16RbCl,$7SbCl_3$	9RbCl, $4SbCl_3$	7RbCl, $3SbCl_3$
Rb	38.96	38.85	38.57	39.21
Sb	23.77	23.86	24.06	23.58
Cl	37.27	37.29	37.37	37.21

---

[1] Das zu diesem Versuch benutzte RbCl wurde besonders nach der von H. L. Wells (*diese Zeitschr.* **4**, 341) angegebenen Methode gereinigt und, nach mittelst des Spektroskops erwiesener Entfernung von K und Cs, die Reinigung wiederholt.

der Lösungen erhalten werden, übergeht. — Sämtliche Verbindungen zeigen den Chlorverbindungen entsprechende Eigenschaften. Ihre wässerigen Lösungen zerfallen im Sinne folgender Gleichungen

$$K_2Pt(NO_2)_4Br_2 = K_2Pt(NO_2)_2Br_2 + 2NO_2$$
$$2K_2Pt(NO_2)_3Br_3 = K_2Pt(NO_2)_2Br_4 + K_2Pt(NO_2)_2Br_2 + 2NO_2$$
$$4K_2Pt(NO_2)_3Br_3 = K_2PtBr_6 + 3K_2Pt(NO_2)_2Br_2 + 6NO_2$$
$$2K_2Pt(NO_2)_2Br_4 = K_2PtBr_6 + K_2Pt(NO_2)_2Br_2 + 2NO_2$$

Das hierbei entstehende trikline, tafelförmige, hellgelbe Krystalle bildende Kaliumplatodibromnitrit kann ebenso wie das mit 2 Mol. H_2O in hellgelben Blättchen krystallisierende Kaliumplatomonobromnitrit in ganz analoger Weise wie die beiden entsprechenden Chlorverbindungen aus $K_2Pt(NO_2)_4$ und 2, bezw. 1 Mol. HBr erhalten werden. Beide zeigen auch in jeder anderen Beziehung dasselbe Verhalten.

Ein Überschufs von Bromwasserstoffsäure führt das Nitrit in Platiniverbindungen, schliefslich in Kaliumplatinbromid über; Brom wirkt auf alle beschriebenen Verbindungen in gleicher Weise, Kaliumnitrit auf sie und auf K_2PtBr_6, wie auf die Chlorverbindungen ein. —

Von den Jodverbindungen sind aufser dem bereits von Nilson beschriebenen Kaliumplatodijodonitrit $K_2Pt(NO_2)_2J_2 + 2H_2O$ nur die beiden Platiniverbindungen $K_2Pt(NO_2)_2J_4$ und $K_2Pt(NO_2)J_5$ von Vèzes dargestellt:

Während Jod oder eine Lösung desselben in der Kälte ohne Einwirkung auf Kaliumplatonitrit ist, entsteht in der Wärme das von Nilson mittelst alkoholischer Jodlösung erhaltene Platodijodonirit, also, anders als beim Chlor und Brom, keine Platiniverbindung. Auch Digerieren mit einem Überschufs von Jod, das hierbei entweicht, hat keinen anderen Erfolg, dagegen bilden sich beim Digerieren mit alkoholischer Jodlösung bei 80° glänzend schwarze, grün reflektierende Krystalle des Kaliumplatinitetrajodonitrits $K_2Pt(NO_2)_2J_4$ (vergl. *Compt. rend.* **118**, 696), beim vorsichtigen Eindampfen damit ebensolche, braun reflektierende des Kaliumplatinipentajodonitrits $K_2Pt(NO_2)J_5$ (früher *Compt. rend.* **118**, 696 als $K_2(NO)PtJ_5$ aufgefafst); beide Verbindungen sind in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht mit tiefbrauner Farbe löslich, zersetzen sich beim Kochen unter Bildung des Nilsonschen Salzes — die letztere scheidet dabei gleichzeitig Platinjodür ab — und verhalten sich entsprechend den Chlor- und Bromverbindungen. HJ und $K_2Pt(NO_2)_4$ verwandeln sie gleichfalls in das Kaliumplatodijodonitrit.

Dasselbe kam durch Brom in die entsprechende Bromverbindung, diese durch Chlor in das Kaliumplatodichloronitrit verwandelt werden, doch entstehen im letzten Falle durch weitergehende Einwirkung des Halogens leicht die von L. Pitkin (*Amer. Chem. Soc.* **1**, 472, **2**, 196) beschriebenen Bromochloroplatinate K_2PtX_6. Natriumplatonitrit, das schwerer als $K_2Pt(NO_2)_4$ rein darzustellen ist, liefert weder mit HCl noch mit Cl krystallisierte Verbindungen.

Sämtliche erhaltenen Körper zersetzen sich bei Rotglut unter Bildung von Platin je nach der Menge des vorhandenen Halogens zu Kaliumchlorid, -bromid und -jodid, event. unter Entwickelung von Chlor oder Stickstoffdioxyd. Vergl. hierzu: Blomstrandt's Chemie der Jetzzeit, **5**, 352, *Journ. pr. Chem.* [2] **8**, 186 und Graham-Otto, zweite Aufl., IV, 2, S. 1181. *Carl Friedheim.*

Analytische und angewandte Chemie.

Über die Einwirkung von Zink und Magnesium auf Metallsalzlösungen und die Bestimmung des Kaliums, von A. Villiers und F. Berg. (*Compt. rend.* **116**, 1524—1527 und *Bull. soc. chim.* **8**, IX, 602—606.)

Wie längst bekannt, aber den Verfassern anscheinend entgangen, fällt Zink, je nach dem Grade der Reinheit, Metalle aus den Lösungen ihrer Salze nicht in reinem Zustande aus: Verfasser finden dies ebenfalls und empfehlen Magnesium für gleiche Zwecke, besonders zur Fällung von Cu, Au und Pt, letzteres aus Kaliumplatinchlorid in salzsaurer Lösung. [Rousin (*Bull. soc. chim.* 1866, 93) und Hartley (*Chem. News.* 1866, 73) haben auch diese Thatsache bereits ausführlich erörtert. Ref.] *Carl Friedheim.*

Über die Bestimmung des Mangans durch die Oxydationsmethoden, von A. Carnot. (*Compt. rend.* **116,** 1375—1378.)

Verfasser hebt hervor, dafs die Bestimmung von Mangan durch oxydimetrische Methoden, sowohl auf gasanalytischem, wie auf mafsanalytischem Wege nur dann genaue Resultate gebe, wenn man dasselbe als wohl charakterisiertes, konstant zusammengesetztes Superoxyd abgeschieden hat. Hierzu eignet sich am besten die Methode der Abscheidung mittelst Kaliumchlorats und Salpetersäure oder mittelst Ammoniaks und Wasserstoffsuperoxyds. Bei letzterer wird die konstant zusammengesetzte Verbindung Mn_6O_{11} erhalten. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung des Quecksilbers in verdünnten Sublimatlösungen, von Leo Vignon. (*Bull. soc. chim.* **9,** III, 504—506.)

Es wird eine kolorimetrische Bestimmung mit Schwefelwasserstoffwasser vorgeschlagen. *Carl Friedheim.*

Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrome, von P. Jannasch und W. Remmler. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26,** 1422—1425.) **IV. Die Trennung des Bleis von Zinn und von Antimon.**

Man erwärmt die gefällten, gewaschenen und gewogenen Sulfide in einem Bromstrome, wobei das flüchtige Bromzinn in Salzsäure aufgefangen, wiederholt mit Salpetersäure eingedampft und schliefslich als Zinnsäure gewogen wird, während man das quantitativ zurückgebliebene Bromblei durch Chlorwasser in Chlorid überführt und als Sulfat bestimmt. Später wurden die abgewogenen Substanzen zur bequemeren Überführung in Sulfide mit der 6—10fachen Menge Schwefelpulver in einem besonderen Glasgefäfs (vergl. Figur im Orig.) im trockenen Schwefelwasserstoffstrom erhitzt und wie oben weiterbehandelt. Das völlige Sulfurieren gröblicher Zinnstückchen, oder geglühten Zinnoxyds geschieht leicht durch Erhitzen mit einem Schwefel-Jodgemenge mit 10—15% J im H_2S-Strom, noch leichter das Sulfurieren metallischen Antimons, geglühten Antimonoxyds, oder organischer Antimonylverbindungen. *Moraht.*

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, von P. Jannasch. IV. Mitteilung. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26,** 1496—1499.)

Als beste Methode zur Trennung von Blei und Silber wird empfohlen, je 0.5 g der vorliegenden Metallsalze in 50 ccm Wasser zu lösen, 2 ccm starke HNO_3 hinzuzufügen und das Blei in der Kälte mit 15—20 ccm eines Gemisches 2%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und 15 ccm konzentriertem Ammoniak als Hyperoxyd-

hydrat zu fällen, worauf noch weitere 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammonkarbonat hinzugefügt werden. Das Blei im Niederschlag wird als Sulfat oder einfacher als Oxyd, das Silber im Filtrat als Chlorid bestimmt. Wismut läfst sich vom Silber auf gleiche Weise als Hyperoxydhydrat trennen und als Bi_2O_3 bestimmen. *Moraht.*

Über die Trennung von Blei und Silber in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure, von P. JANNASCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1500.)

Man löst je 0.5—0.6 g der Nitrate in 100 ccm Wasser, fügt 2 ccm verdünnte HNO_3 hinzu, fällt die kochende Lösung in einer Porzellanschale mit heifser, zehnprozentiger, annähernd berechneter Kaliumbichromatlösung, fügt unter Umrühren 15 ccm verdünntes Ammoniak (1 : 3) hinzu und erwärmt die restierende Bleichromatfällung 15—20 Minuten auf dem Wasserbade. Der kalt filtrierte und ausgewaschene Niederschlag wird als Chromat, oder besser nach dem Veraschen gewogen, während das Silber im Filtrat als Chlorid bestimmt wird.

Moraht.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure, von M. A. VILLIERS und FR. BERG. (*Bull. soc. chim.* **9**, III. 486—490.)

Vorschriften für Fällung und Wägung des phosphormolybdänsauren Ammons mit Hülfe der von SONNENSCHEIN und EGGERTZ angewendeten Lösung von Ammoniummolybdat, die ohne Berücksichtigung der eingehenden Arbeiten von HUNDESHAGEN (*Zeitschr. anal. Chem.* **28**, 141) und FINKENER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1638) u. a. gegeben werden und mit den dort angegebenen Resultaten meistenteils in Widerspruch stehen. *Carl Friedheim.*

Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure, von M. HOLLEMAN. (*Rec. trav. chim.* **12**, 1—11.)

Gründet sich auf die Reaktion mit Silbernitrat in essigsaurer Lösung, wobei sich quantitativ Ag_3PO_4 bildet. Im Filtrate wird der Überschufs an Silbernitrat nach VOLHARDS Methode zurücktitriert. Das Silberphosphat mufs vor dem Zutritt des Lichtes geschützt werden. *Hofmann.*

Über die A. GUYARDsche Titration des Mangans mit Permanganat und dessen Permanganate des Mangans, von ALEX. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* **9**, III, 490—496.)

E. DONATH hat bereits nachgewiesen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1881, 982), dafs die GUYARDsche Titrationsmethode: $3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2KCl + 4HCl$ wegen des Entstehens der freien, Mangan in Lösung haltenden Salzsäure nur dann richtige Werte giebt, wenn bei Gegenwart von Na_2CO_3 die zu untersuchende Manganlösung in titriertes Permanganat fliefst. Verfasser bestätigt die Richtigkeit dieser Angaben, empfiehlt dabei sehr langsam zuzusetzen und heftig zu schütteln, und kann im übrigen auch GUYARDS Angaben über die Existenz von Manganaten und Permanganaten des Mangans nicht bestätigen. (In Deutschland wird meistenteils jetzt ohnehin nicht nach GUYARD, sondern nach dem vorzüglichen VOLHARDschen Verfahren gearbeitet. Ref.) *Carl Friedheim.*

Eine Modifikation der Zinnchlorürmethode zur Eisentitration, von R. W. MAHON. (*Amer. Chem. Journ.* **15**, 360—362).

Die Lösung des Eisenerzes in Salzsäure, die alles Eisen nach Oxydation mit Kaliumchlorat als Oxyd enthält, hat ein Volumen von ungefähr 125 ccm und mufs mindestens 40 ccm Salzsäure 1,20 enthalten. Es wird als Indikator 15 ccm einer Lösung, die im Liter 34 g $HgCl_2$ und 0.05 g Platin als Chlorid

enthält, zugesetzt und dann in der Siedehitze mit Zinnchlorür titriert. Sobald alles reduziert ist, fällt ein stark gefärbter Niederschlag von Quecksilberchlorür, Quecksilber und Platin aus. *Rosenheim.*

Spezifische Gewichte von Chlorkalklösungen, von G. Lunge und F. Bachofen. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 326—328.)

Verfasser stellen eine Tabelle der spez. Gew. von Chlorkalklösungen, berechnet auf den Gehalt von bleichendem Chlor im Liter, auf. *Rosenheim.*

Die neuere Entwickelung der pharmazeutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der synthetisch gewonnenen Heilmittel, von H. Erdmann. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 379—382.)

Verfasser sucht in dem vor der Hauptversammlung der Deutsch. Ges. für angew. Chem. gehaltenen Vortrag Gesetzmäfsigkeiten über die Giftigkeit der chemischen Elemente einerseits und ihre Verwendbarkeit zu Medikamenten andererseits festzustellen. Er kommt u. a. zu der Folgerung, dafs „die Giftigkeit eines chemischen Elementes annähernd umgekehrt proportional ist der Häufigkeit seines Vorkommens auf der Erdrinde“. *Rosenheim.*

Über die Filtration von Lösungen, von R. Lezé. (*Compt. rend.* **116**, 1440—1441.)

Vereinfachung am Kohlensäure-Apparat von Lunge und Marchlewski, von G. Lunge. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 395.)

Zuverlässiger Destillieraufsatz, von L. L. de Koninck. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 394—395.)

Thermometer und Barothermoskop, von F. Salomon. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 376—379.)

Beschreibung eines Apparates, der die Volumina der Gase bei verschiedenen Drucken und Temperaturen selbstthätig angiebt. *Rosenheim.*

Über einige neue Laboratoriumsapparate, von Otto N. Witt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1694—1698.)

Beschreibung einer neuen Laboratoriumspresse und eines Rührwerkes (vergl. die Figuren im Original), die beide zu empfehlen sind. *Moraht.*

Neuer Hahn für Vacuumexsiccatoren, von O. Ernst. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1698—1699.)

Beschreibung eines bequemen Exsiccatorhahns, der nur wenig aus dem Exsiccator hervorragt (vergl. Figur im Original). *Moraht.*

Über das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° C., von Max von Recklinghausen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1514—1517.)

Versuche ergaben die Gleichwertigkeit des von der physikalisch-technischen Reichsanstalt empfohlenen Quecksilberthermometers bis zu 550° mit dem Luftthermometer. *Moraht.*

Über eine Kannelkohle aus dem Ostrau-Karwiner Becken, von M. Gröger. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 283.)

Kaskaden-Apparat aus Platin zur Konzentration der Schwefelsäure, von G. Siebert. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 346—347.)

Zur Geschichte der Kalidüngerfabrikation in Stafsfurt, von A. Frank. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 325—326.)

Freibergs chemischer Boden, von Cl. Winkler. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 372—376.)

Historischer Vortrag über die Bedeutung Freibergs für die Entwickelung der

Chemie, gehalten anläfslich der Hauptversammlung der Deutsch. Ges für angewandte Chemie. *Rosenheim.*

Wirkung der Elektrizität auf die Kohlenstoffaufnahme des Eisens durch Zementierung, von J. Garnier. (*Compt. rend.* **116**, 1449—1451.)

Bei 1000° läfst sich Eisen unter Einwirkung eines schwachen elektrischen Stromes (50 Amp. 2.5 Volt) sehr schnell härten. *Rosenheim.*

Magnesiahaltige Kreide aus der Gegend von Guise (Aisne), von H. Boursault. (*Compt. rend.* **116**, 1467—1468.)

Über die Entmischung (Läuterung) der Legierungen und den Zerfall der Metalle, von B. Kosmann. (*Stahl u. Eisen* **13**, 507—511, 600—603.)

Die beim Erstarren inhomogener Schmelzflüsse eintretende Trennung der Bestandteile, welche man bisher als Saigerung, nach Voigt als Differentiation bezeichnet, nennt Verfasser „Läuterung" und erklärt dieselbe dadurch, dafs die beim Erstarren der am schwersten schmelzbaren, also zuerst festwerdenden Bestandteile freiwerdende Wärme durch Umwandlung in chemische Energie die Bildung neuer chemischer Verbindungen veranlafst, oder in den zuletzt entstandenen Teilen aufgespeichert die Umlagerung dieser aus einem labilen in den stabilen Zustand veranlafst. Auch die Veränderung schnell abgekühlter Metalle und die Entsilberung von Blei wird in ähnlicher Weise erklärt. *Carl Friedheim.*

Die Verhüttung von Titaneisenerzen im Hochofen, von M. Knörtzer. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) **9**, 456—465.)

Verfasser führt auf Grund eines Gutachtens von Rossi an ein amerikanisches Bergamt im Februar 1893 aus, dafs eine rationelle Verhüttung des Titaneisens möglich ist, und dafs gute Produkte dabei erzielt werden. *Rosenheim.*

Über die Raffinage von rohem Wismut, von M. Knörtzer. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) **9**, 465—468.)

Eine neue Methode der Reduktion von Metalloxyden, von Wm. H. Greene und Wm. H. Wahl. (*Journ. Frankl. Inst.* **135**, 453—459.)

Verfasser schlagen als bequeme technische Methode zur Reduktion von Metalloxyden und zur Darstellung von Legierungen das Schmelzen der Oxyde mit Siliciumeisen bei Gegenwart von Kalk, Magnesia oder Thonerde vor, z. B. $2MnO + Si = SiO_2 + 2Mn$. Die Kieselsäure bildet mit der vorhandenen Base eine Silikatschlacke, während das reduzierte Metall eine Legierung eingeht. *Moraht.*

Über die Bestimmung geringer Mengen brennbarer Gase in der Luft, von H. Le Chatelier. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29** (1893), 289—321.)

Die zahlreichen interessanten Einzelheiten dieser werthvollen Arbeit können im Auszug nicht wiedergegeben werden. *Rosenheim.*

Der Einflufs des Schwefels im Steinkohlengas auf die Bestimmung des Schwefels durch oxydierende Schmelze, von M. van Seeuwen. (*Rec. trav. chim.* **11**, 103—105.)

Reinigung der Abwässer der Stadt Paris mittelst Eisenoxydsulfats, von A. und P. Buisine. (*Bull. soc. chim.* **8**, IX, 542—555.)

Die Goldextraktion aus Erzen mittelst Kaliumcyanids, von M. Knörtzer. (*Bull. soc. chim.* **8**, IX, 529—541.)

Eine tüchtige theoretische Durcharbeitung des vielfach besprochenen, besonders für afrikanische Erze in Anwendung befindlichen Mac. Arthur-Forest Prozesses. *Carl Friedheim.*

Über Doppelhalogenverbindungen des Antimons und Rubidiums.

Von

H. L. Wheeler.[1]

Mit sieben Figuren im Text.

Die Untersuchungen über die Doppelverbindungen des Antimons und Rubidiums haben sich bisher nur auf die Chloride erstreckt und zur Beschreibung folgender Verbindungen geführt:

1 : 1	Rubidium-Antimonchlorid	$RbCl$,	$SbCl_3$
5 : 3	" "	$5RbCl$,	$3SbCl_3$
23 : 10	" "	$23RbCl$,	$10SbCl_3$
6 : 1	" "	$6RbCl$,	$SbCl_3$.

Remsen und Saunders, welche die drei erstgenannten Körper beschrieben,[2] kamen auf Grund sorgfältiger Untersuchungen zu dem Schlusse, dafs der vierte, von Goddefroy[3] erwähnte, nicht existiert.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit zeigte,[4] dafs von Doppelverbindungen der Arsenhalogenverbindungen mit denen des Cäsiums und Rubidiums wahrscheinlich nur der 3 : 2-Typus existiert, und es schien daher, um so mehr als Schäffer bei den Doppelhalogenverbindungen des Antimons mit Natrium, Kalium und Ammonium dieselbe Verbindungsform beobachtete, und Setterberg und später Remsen und Saunders ein Cäsium-Antimonchlorid $3CsCl$, $2SbCl_3$ beschrieben haben, die Annahme gerechtfertigt, dafs auch für Antimon und Rubidium Verbindungen analoger Art existieren.

Eine erneute sorgfältige Untersuchung der Chlordoppelverbindungen, welche ebenfalls sich auf die des Broms und Jods erstreckte, führte zur Darstellung der folgenden Körper:

$RbCl$, $2SbCl_3$, H_2O
$RbCl$, $SbCl_3$
$3RbCl$, $2SbCl_3$, $3RbBr$, $2SbBr_3$, $3RbJ$, $2SbJ_3$
$23RbCl$, $10SbCl_3$ (?) $23RbBr$, $10SbBr_3$ (?).

Die erste Verbindung repräsentiert einen neuen, von Remsen und Saunders nicht beobachteten Typus von Antimon-Rubidiumhalogenverbindungen. Die Verbindung 1 : 1 bestätigt deren Resultate, und die 3 : 2-Reihe des Chlorids, Bromids und Jodids ist, wie erwartet, den bekannten analog.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von C. Friedheim. Berlin.

[2] *Amer. Chem. Journ.* 14, 152. — [3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 9.

[4] *Diese Zeitschr.* 4, 451.

Der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung der Verbindungen der letzteren und der von Remsen und Saunders angenommenen 5 : 3-Formel ist gering, und es sei hervorgehoben, dafs diese Forscher ihre Formel nicht als definitiv betrachten, da sie bemerken, dafs „die aus den verschiedenen Proben erhaltenen analytischen Werte beträchtlich differieren und es nicht möglich erscheint, das Salz in reinem Zustande zu erhalten“. Es sei hervorgehoben, dafs bei der vorliegenden Untersuchung die Mehrzahl der Analysen des 3 : 2-Chlorids zwischen den Formeln 3 : 2 und 5 : 3 liegende Werte ergab, dafs jedoch die leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Brom- und Jodverbindungen Resultate, die fast der ersteren Formel entsprachen, ergaben und dafs aufserdem alle drei Halogenverbindungen hexagonal krystallisieren und ein den Arsensalzen 3 : 2 nahekommendes Axenverhältnis zeigen.

Die Chloride und Bromide mit der komplizierten Zusammensetzung 23 : 10 bestätigen die von Remsen und Saunders am Chlorid gemachten Beobachtungen. Wenn auch die von ihnen vorgeschlagenen Formeln beibehalten wurden, so bleiben dieselben nichtsdestoweniger fraglich, denn es wird weiter unten gezeigt werden, dafs, wie Remsen und Saunders bemerkten, das Verhältnis 16 : 7 sehr nahe den analytischen Werten entspricht, und dem sei hinzugefügt, dafs auch die Verhältnisse 9 : 4 und 7 : 3 nur so wenig von den beiden ersteren differieren, dafs eine Entscheidung auf Grund der Analysenresultate überhaupt äufserst schwierig erscheint.

Zur Darstellung der Doppelhalogenverbindungen wurden die Komponenten unter Zusatz der entsprechenden verdünnten, meist 10%igen Säuren gemischt und so lange, bis beim Abkühlen Krystallbildung eintrat, eingedampft. (Weitere Einzelheiten werden bei der Beschreibung der einzelnen Salze angeführt werden.) In jedem einzelnen Falle wurden Proben verschiedener Darstellung untersucht; auch wurde versucht, annähernd die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher diese Doppelhalogenverbindungen entstehen. Noch sei erwähnt, dafs, abgesehen von zwei Antimonbestimmungen, die, wie sich herausstellte, mit einem Fehler behaftet waren, sämtliche ausgeführten Bestimmungen ohne jedwede Auswahl in folgendem mitgeteilt werden.

Zur Analyse, die mit etwas weniger als 0.5 g ausgeführt wurde, wurden die einzelnen Salze aus der Mutterlauge herausgenommen und nach Abpressen zwischen glatten Filtrierpapier kurze Zeit an der Luft getrocknet. Zur Bestimmung der Halogene wurde nach Zusatz von Weinsäure und Salpetersäure die Lösung

mit Silbernitrat mehrere Stunden erwärmt, nach zwölfstündigem Stehen im Goochschen Tiegel filtriert und die Silberhalogenverbindung in bekannter Weise zur Wägung gebracht. Antimon und Rubidium wurden in besonderen Proben derart bestimmt, dafs nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Verdünnung mit kochendem Wasser das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag nach dem Abkühlen im Goochschen Tiegel gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und, nach dem Trocknen bei 230° in einem mit CO_2 gefüllten Ofen, als Sb_2S_3 gewogen wurde. Durch Eindampfen des Filtrates mit einem Überschufs an H_2SO_4, Abrauchen derselben und Überführung des Sulfates nach Krüss in einer Ammoniakatmosphäre in neutrales Sulfat wurde das Rubidium als Rb_2SO_4 zur Wägung gebracht. (Gebrauchte Atomgewichte Cl = 35.5, Br = 80, J = 127, Rb = 85.5.)

Doppelchloride.

Mit Ausnahme des, ähnlich wie 3RbCl, $2AsCl_3$ und 3CsCl, $2AsCl_3$, schwach gelb gefärbten Salzes 3RbCl, $2SbCl_3$ sind die Verbindungen farblos und scheinen je nach der Menge des in ihnen enthaltenen Antimons mehr oder weniger beständig zu sein.

1 : 2 Rubidiumantimonchlorid: RbCl, $2SbCl_3$, H_2O.

Diese, wie erwähnt, neue Verbindung wird durch Eindampfen von mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösungen, die 10, 8 oder 6 Mol. $SbCl_3$ auf 1 Mol. RbCl enthalten, gewonnen. Hierbei entstehen übersättigte Lösungen, welche sich mitunter tagelang ohne Anzeichen der Krystallisation halten, aus denen sich aber durch Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe lange, monokline, farblose Tafeln ausscheiden. Analysen verschiedener Proben ergaben:

	Aus $10SbCl_3$ + 1RbCl			$8SbCl_3$ + 1RbCl	$6SbCl_3$ + 1RbCl	Berechnet für RbCl, $2SbCl_3$, H_2O
Rb	14.61	14.71	14.74	14.64	15.07	14.44
Sb	40.75	40.97	41.09	41.07	40.97	40.54
Cl	41.83	41.53	41.11	—	—	41.98
H_2O	3.20	3.10	3.18	3.08	—	3.04

Die unmittelbar aus der Mutterlauge herausgenommenen glänzenden Krystalle trüben und zersetzen sich an der Luft. Bei der Herstellung der Analysenproben wurde daher das bis zur Entfernung des mechanisch anhaftenden Wassers zwischen Filtrierpapier zerdrückte und geprefste Material sofort in das Wägerohr gebracht. Mit Hülfe des bei 77° liegenden Schmelzpunktes läfst sich dies Salz leicht von den übrigen farblosen Verbindungen unterscheiden.

Es sei erwähnt, daſs dieses Salz sich unter viel weiter als bei den übrigen voneinander abliegenden Bedingungen bildet. Es behält mehrere Tage an der Luft seinen Glanz, bis es sich schlieſslich mit einer undurchsichtigen, wahrscheinlich aus Antimonoxychlorid bestehenden Schicht überzieht.

Doppelbromide.

Die Bromide bilden sechsseitige, flache, glänzend gelbe, den Doppelverbindungen des Arsens mit Cäsium und Rubidium gleichende Krystalle, die, verhältnismäſsig luftbeständig, erst bei langem Liegen ihren Glanz verlieren.

3 : 2 Rubidiumantimonbromid : $3RbBr, 2SbBr_3$.

Aus Lösung, die neben verdünnter Bromwasserstoffsäure $2^3/_{10}$ oder 5 Mol. RbBr auf 1 Mol. $SbBr_3$ enthalten, entsteht dieses Salz, ebenso einzig und allein bei Gegenwart eines Überschusses von $SbBr_3$. Die Bedingungen der Entstehung desselben liegen liegen somit viel weiter, als bei dem entsprechenden Chlorid auseinander. Überdies kann die vorliegende Verbindung unverändert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert werden.

	Aus einem groſsen Überschuſs von $SbBr_3$			$23RbBr + 10SbBr_3$	$4RbBr + 1SbBr_3$	Dasselbe aus HBr umkrystallisiert	Berechnet für $3RbBr, 2SbBr_3$
Rb	21.55	21.18	20.96	21.16	21.53	20.92	21.08
Sb	—	20.07	20.13	19.98	19.59	19.91	19.73
Br	59.30	—	—	—	—	59.07	59.19

23 : 10 (?) Rubidiumantimonbromid : $23RbBr, 10SbBr_3$.

Werden verdünnte bromwasserstoffsaure Lösungen von RbBr und $SbBr_3$ im Verhältnis von 6, 8 und 13 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren gemischt und gelinde abgekühlt, so entsteht diese Verbindung, die, abgesehen von ihrer intensiv gelben Farbe, dem entsprechenden Chlorid gleicht. Bei starkem Abkühlen entstehen glänzend gelbe Nadeln.

Der Durchschnitt der folgenden Analysenresultate entspricht sehr nahe der Formel $23RbBr, 10SbBr_3$.

	$6RbBr + 1SbBr_3$	$8RbBr + 1SbBr_3$	$13RbBr + 1SbBr_3$		
Rb	26.66	26.16	26.92	26.60	26.71
Sb	16.11	16.23	16.18	16.26	16.22
Br	—	—	57.27	57.23	—

Letzte Probe aus konz. HBr umkrystallisiert

26.39
16.18
57.41

Berechnet für	$23RbBr, 10SbBr_3$	$16RbBr, 7SbBr_3$	$9RbBr, 4SbBr_3$	$7RbBr, 3SbBr_3$
Rb	26.55	26.47	26.27	26.74
Sb	16.20	16.25	16.38	16.08
Br	57.25	57.28	57.35	57.18

	Durchschnitt der Analysenwerte	Daraus die Verhältnisse				
Rb	26.57	3107	oder 23.03	oder 16.12	oder 9.21	oder 6.90
Sb	16.19	1349	„ 10.00	„ 7.00	„ 4.00	„ 3.00
Br	57.30	7162	„ 53.09	„ 37.16	„ 21.23	„ 15.92

Es sei hervorgehoben, dafs dieses Salz sich innerhalb viel engerer Grenzen als die entsprechende Chlorverbindung bildet und nur aus stark bromwasserstoffsaurer Lösung umkrystallisiert werden kann, da bei Anwendung schwächerer Säure die 3 : 2-Verbindung entsteht.

	Aus starker HBr umkrystallisiert	Aus schwacher HBr umkrystallisiert	Berechnet für $3RbBr, 2SbBr_3$
Rb	25.54	21.89	21.08
Sb	16.93	19.70	19.73
Br	57.77	---	59.19

Doppeljodid.

3 : 2 Rubidiumantimonjodid: $3RbJ, 2SbJ_3$.

Die Bildung dieses Salzes wurde, als eine Lösung von Rubidiumjodid in Jodwasserstoffsäure heifs mit Antimonjodid gesättigt wurde, beobachtet. Es entsteht auch aus einer Lösung von SbJ_3 in einem grofsen Überschufs von RbJ, am schönsten, wenn viel Antimonjodid angewendet wird, in grofsen, tiefroten, warzenförmigen Krystallen, die an der Luft langsam ihren Glanz verlieren.

	Grofser Überschufs von RbJ	Grofser Überschufs von SbJ_3	Berechnet für $3RbJ, 2SbJ_3$
Rb	16.28	14.82	15.64
Sb	14.14	15.17	14.64
J	69.76	69.55	69.72

Krystallographisches.

Die 3 : 2-Doppelsalze krystallisieren hexagonal mit rhomboëdrischem Habitus und können alle auf nahe, gleich lange Axen bezogen werden. Das Doppelbromid und -jodid zeigen vollständige

Spaltbarkeit zur Basis, entsprechend der Arsenreihe, während das Chlorid einen muscheligen Bruch zeigte. Das Axenverhältnis der Salze ist aus folgender Tabelle, in der auch die betr. Arsenverbindungen angeführt sind, ersichtlich.

	$a : \dot{c}$		$a : \dot{c}$
$3RbCl, 2SbCl_3$,	1 : 1.125,	$3RbCl, 2AsCl_3$,	1 : 1.210
$3RbBr, 2SbBr_3$,	1 : 1.207,	$3RbBr, 2AsBr_3$,	1 : 1.220
$3RbJ, 2SbJ_3$,	1 : 1.230,	$3RbJ, 2AsJ_3$,	1 : 1.242

	$a : \dot{c}$
$3CsCl, 2AsCl_3$,	1 : 1.209
$3CsBr, 2AsBr_3$,	1 : 1.219
$3CsJ, 2AsJ_3$,	1 : 1.244.

Woraus sich ergiebt, dafs die Vertretung des Arsens durch Antimon, wenn überhaupt, nur geringen Einflufs auf die Länge der Axen ausübt, und dafs in jeder Weise mit der Gröfse des Atomgewichts des Halogens die vertikalen Axen wachsen.

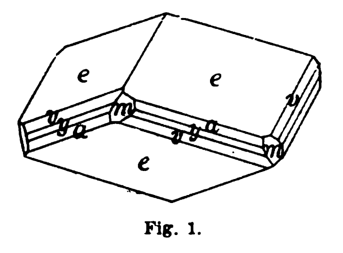


Fig. 1.

$3RbCl, 2SbCl_3$. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen dieser Reihe zeigt dieses Salz rhomboëdrische Tetartoëdrie. Bei einer Probe derselben waren alle Flächen wie in Fig. 1 entwickelt.

a	$11\bar{2}0$	$\infty P2$	*e*	$01\bar{1}2$	$-\,{}^1/_2 R$	*y*	$\bar{2}5\bar{3}2$	$-\,\frac{1}{2}{}^5 r$
m	$10\bar{1}0$	∞P	*v*	$\bar{1}3\bar{2}2$	$-\,\frac{1}{2}{}^3 r$		—	—

oder (nach Groth und Naumann):

a	$(11\bar{2}0)$	$\infty P2$	*e k*	$(01\bar{1}2)$	$-\,\frac{1}{2} R$	*y k ñ*	$(\bar{2}5\bar{3}2)$	$-\,\frac{{}^5/_3 P\, {}^5/_3}{4}\,\frac{r}{2}$
m	$(10\bar{1}0)$	∞R	*v k ñ*	$(\bar{1}3\bar{2}2)$	$-\,\frac{{}^3/_2 P\, {}^3/_2}{4}\,\frac{r}{2}$.			

Eine zweite zeigte nur *e* und *a* ausgebildet.

		Gemessen	Berechnet
$e \wedge e$	$01\bar{1}2 \wedge 1\bar{1}02$	56° 18′	—
$e \wedge v$	$01\bar{1}2 \wedge \bar{1}3\bar{2}2$	29° 53′	29° 55′
$v \wedge y$	$\bar{1}3\bar{2}2 \wedge \bar{2}5\bar{3}2$	11° 29′	11° 26′
$y \wedge a$	$\bar{2}5\bar{3}2 \wedge \bar{1}2\bar{1}0$	20° 29′	20° 29′

Wie gesagt, ist das Salz das einzige der ganzen Reihe, an welchem tetartoëdrische Formen beobachtet wurden, doch kann infolge der Abwesenheit stark entwickelter Flächen nicht mit Sicherheit behauptet werden, dafs die übrigen nicht ein gleiches Verhalten zeigen. Auch konnte bei ihm die bei den übrigen so ins Auge fallende basale

Spaltbarkeit nicht entdeckt werden, während das Halbrhomboëder *e* nur hier beobachtet wurde. Bei einer Untersuchung eines Schnittes zur Basis im konvergenten, polarisierten Licht zeigte sich eine normale einaxige Interferenzfigur mit negativem Charakter, wie bei der analogen Arsenverbindung.

$3RBr, 2SbBr_3$. Krystalle dieser Verbindung wurden bis zu 7 mm im Durchmesser erhalten; sie bilden gewöhnlich sechsseitige Platten, Fig. 2, welche die Formen *c*, 0001,0, *r*, $10\bar{1}1$,1 und *z*, $01\bar{1}1$, —1 haben. Nach GROTH und NAUMANN: *c* (0001) 0R, *r k* ($10\bar{1}1$) + R und *z k* ($01\bar{1}1$) — R. An einer Probe waren *c*, *r* und m unter Vorherrschen der rhomboëdrischen Flächen in solcher Ausdehnung entwickelt, dafs die Krystalle das Aussehen von Prismen, die in Projektion zur Basis durch Fig. 3 dargestellt sind, hatten.

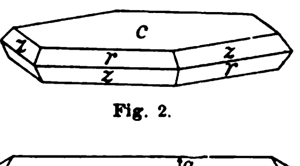


Fig. 2.

Fig. 3.

		Gemessen	Berechnet
r ^ *c*	$10\bar{1}1$ ^ 0001	*52° 21′	—
r ^ *z*	$10\bar{1}1$ ^ $01\bar{1}1$	48° 0	47° 57′.

Keiner der Krystalle hatte normale optische Eigenschaften. Solche, wie in Fig. 3 dargestellt, zeigten meistenteils eine zur Richtung *c*—*d* parallele Auslöschung, manchmal mit an einem Ende vorherrschenden Zwillings-Lamellen. Im konvergenten, polarisierten Licht wurde normal zu *c* keine Interferenzfigur beobachtet, aber einige nach Fig. 3 gestaltete Krystalle konnten auf eine rhomboedrische Fläche gestellt werden und zeigten eine spitze Bisektrix fast normal zu *r*. Der Axenwinkel war klein, die Dispersion stark; die optische Axe liegt für grünes Licht in der Ebene *a*—*b* und ist normal für rotes Licht, die Interferenzfigur gleicht der des Brookits.

$3RbJ, 2SbJ_3$. Im Gegensatz zu der entsprechenden Arsenverbindung wurde dieser Körper in Krystallen von beträchtlicher Gröfse mit bis über 10 mm Durchmesser erhalten. Bei Anwendung eines Überschusses von SbJ_3 bilden sich gewöhnlich rautenförmige Krystalle, die in Fig. 4 in Projektion zur Basis dargestellt sind. Sie waren oft als Zwillinge ausgebildet, bei denen als Zwillingsebene ein Rhomboëder vorherrschte.

Spaltbarkeit zur Basis, entsprechend der Arsenreihe, während das Chlorid einen muscheligen Bruch zeigte. Das Axenverhältnis der Salze ist aus folgender Tabelle, in der auch die betr. Arsenverbindungen angeführt sind, ersichtlich.

	a : ċ		a : ċ
$3RbCl, 2SbCl_3$,	1 : 1.125,	$3RbCl, 2AsCl_3$,	1 : 1.210
$3RbBr, 2SbBr_3$,	1 : 1.207,	$3RbBr, 2AsBr_3$,	1 : 1.220
$3RbJ, 2SbJ_3$,	1 : 1.230,	$3RbJ, 2AsJ_3$,	1 : 1.242

	a : ċ
$3CsCl, 2AsCl_3$,	1 : 1.209
$3CsBr, 2AsBr_3$,	1 : 1.219
$3CsJ, 2AsJ_3$,	1 : 1.244.

Woraus sich ergiebt, dafs die Vertretung des Arsens durch Antimon, wenn überhaupt, nur geringen Einflufs auf die Länge der Axen ausübt, und dafs in jeder Weise mit der Gröfse des Atomgewichts des Halogens die vertikalen Axen wachsen.

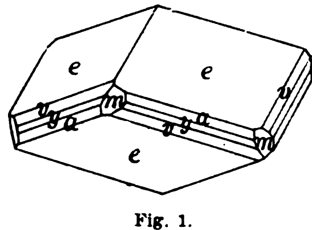


Fig. 1.

$3RbCl, 2SbCl_3$. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen dieser Reihe zeigt dieses Salz rhomboëdrische Tetartoëdrie. Bei einer Probe derselben waren alle Flächen wie in Fig. 1 entwickelt.

a	$11\bar{2}0$	$\infty P2$	*e*	$01\bar{1}2$	$-\,^1/_2 R$	*y*	$\bar{2}5\bar{3}2$	$-\frac{1}{2}{}^5 r$
m	$10\bar{1}0$	∞P	*v*	$\bar{1}322$	$-\frac{1}{2}{}^3 r$		—	—

oder (nach Groth und Naumann):

a $(11\bar{2}0)$ $\infty P2$ *e k* $(01\bar{1}2)$ $-\frac{1}{2} R$ *y k ñ* $(\bar{2}5\bar{3}2)$ $-\frac{\frac{5}{9} P \frac{5}{3}}{4} \frac{r}{2}$

m $(10\bar{1}0)$ ∞R *v k ñ* $(\bar{1}3\bar{2}2)$ $-\frac{^3/_2 P\, ^3/_2}{4} \frac{r}{2}$.

Eine zweite zeigte nur *e* und *a* ausgebildet.

		Gemessen	Berechnet
e ⌒ *e*	$01\bar{1}2$ ⌒ $1\bar{1}02$	56° 18′	—
e ⌒ *v*	$01\bar{1}2$ ⌒ $\bar{1}3\bar{2}2$	29° 53′	29° 55′
v ⌒ *y*	$\bar{1}3\bar{2}2$ ⌒ $\bar{2}5\bar{3}2$	11° 29′	11° 26′
y ⌒ *a*	$\bar{2}5\bar{3}2$ ⌒ $\bar{1}2\bar{1}0$	20° 29′	20° 29′

Wie gesagt, ist das Salz das einzige der ganzen Reihe, an w
tetartoëdrische Formen beobachtet wurden, doch kann info
Abwesenheit stark entwickelter Flächen nicht mit Sicher
hauptet werden, dafs die übrigen nicht ein gleiches Verhalte
Auch konnte bei ihm die bei den übrigen so ins Auge fallen

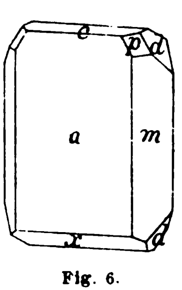


Fig. 6.

Im polarisierten Licht zeigt sich eine zur Orthoaxe parallele Auslöschung. An parallel zur Basis flachausgebildeten Krystallen läfst sich eine stumpfe Bisektrix nahe normal zur Basis erkennen. Die Ebene der optischen Axe liegt rechtwinklig zur Symmetrieebene.

$RbCl, 2SbCl_3, H_2O$. Monokline Krystalle von bis 9 — 10 mm Länge mit folgenden beobachteten Formen:

a	100,	$\infty\bar{P}\infty$	*p*	221	$-2P$	x $\bar{1}01$	$\bar{P}\infty$
c	001,	0P	*d*	021	$2\breve{P}\infty$		
m	110,	∞P	*e*	011	$\breve{P}\infty$		

Fig. 7 zeigt den Habitus; das Axenverhältnis ist $\breve{a}:\bar{b}:\dot{c}$ = 1.699 : 1 : 0.820 β = 001 ⌃ 100 89° 28½′.

		Gemessen	Berechnet
m ⌃ *m*	110 ⌃ $\bar{1}10$	*60° 57′	—
a ⌃ *x*	$\bar{1}00$ ⌃ $\bar{1}01$	64° 49′	64° 40′
m ⌃ *a*	110 ⌃ 100	59° 32′	59° 32′
a ⌃ *c*	100 ⌃ 001	*89° 28½′	—
x ⌃ *c*	$\bar{1}01$ ⌃ 001	*25° 51½′	—
c ⌃ *e*	001 ⌃ 011	39° 10′	39° 21′
c ⌃ *d*	001 ⌃ 021	58° 20′	58° 37′
a ⌃ *p*	100 ⌃ 221	63° 5′	63° 6′
p ⌃ *d*	221 ⌃ 021	27° 5′	26° 37′.

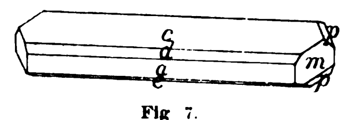


Fig. 7.

Parallel zum Orthopinakoid flach ausgebildete Krystalle zeigten im polarisierten Licht eine zur Orthoaxe parallele Auslöschung, im konvergenten Licht eine Bisektrix und nahe den Grenzen des Feldes ein Ringsystem. Die Ebene der optischen Axe ist das Klinopinakoid.

Das 23 : 10-Bromid ist pseudo-hexagonal. Schnitte zur Basis zeigten im polarisierten Licht stets verwickelte Zwillungsbildung. Die Pyramidenflächen waren horizontal gestreift und so ausgedehnt, dafs Messungen unmöglich waren. In jeder Hinsicht entspricht es dem von Remsen und Saunders beschriebenen 23 : 10-Chlorid.

Zum Schlufs verfehlt der Verfasser nicht, Herrn Prof. H. L. Wells für die wertvollen Ratschläge bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit, sowie Herrn Prof. S. L. Penfield für die freundliche Anleitung bei der krystallographischen Untersuchung der Salze seinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Sheffield Scientific School.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. August 1893.

Ozon im Sinne des periodischen Systems.

Von

A. Wolkowicz.

Ohne näher auf die umfangreiche Ozonlitteratur einzugehen, möchte ich kurz hervorheben, wie wertvoll es für Betrachtungen über die Konstitution des Ozons ist, dieselbe vom Gesichtspunkte des periodischen Systems aus zu beurteilen. Berücksichtigt man, dafs die Glieder der sechsten Gruppe sich gegen Sauerstoff, beziehungsweise Hydroxylgruppen, um eine Valenz minderwertig als die Glieder der siebenten Gruppe des Systems verhalten, so sind, mit Rücksicht auf die Zusammensetzung der Halogensauerstoffsäuren, für Verbindungen der Elemente der Sauerstoffgruppe — O, S, Se, Te — theoretisch folgende Formeln ableitbar:

$$H_2RO,\ H_2RO_2,\ H_2RO_3,\ H_2RO_4,$$

beziehungsweise für deren Anhydride:

$$R,\ RO,\ RO_2,\ RO_3.$$

Substituirt man das R in obigen Formeln durch O, beziehungsweise durch S, so ergeben sich:

$$H_2OO,\ H_2OO_2,\ H_2OO_3,\ H_2OO_4$$
$$H_2SO,\ H_2SO_2,\ HSO_3,\ H_2SO_4,$$

sowie für die Anhydride:

$$O,\ OO,\ \underline{OO_2},\ OO_3$$
$$S,\ SO,\ \underline{SO_2},\ SO_3.$$

Wenden wir uns zu dem als Modifikation des Sauerstoffes bekannten Ozon, so entspricht demselben nach obiger Zusammenstellung die Formel OO_2, und er ist hiernach als Anhydrid der noch unbekannten Säure H_2OO_3, ebenso wie SO_2 als Anhydrid von H_2SO_3 zu betrachten. Von diesem Gesichtspunkte aus ist Ozon auch analog dem SO_2 konstituirt, was zur Folge haben müfste, dafs seine Eigenschaften Analogien mit denjenigen der entsprechenden Oxyde der anderen Glieder der Sauerstoff-Schwefelgruppe aufweisen.

Entsprechend der Formel $S{=O \atop =O}$ würde der Sauerstoff im Ozon teilweise vierwertig auftreten und mit zwei zweiwertigen, somit nicht

gleichberechtigten Sauerstoffatomen verbunden sein. Ozon $O{=O \atop =O}$ und schweflige Säure $S{=O \atop =O}$ sind Gase, selenige Säure, SeO_2, und tellurige Säure, TeO_2, feste beim Erhitzen leicht flüchtige Verbindungen; alle riechen eigentümlich, und der Geruch nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.

Eine wässerige Lösung von Ozon dissoziert sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, H_2SO_3 ist in heifsem Wasser unhaltbar, SeO_2 bildet eine recht beständige Säure H_2SeO_3, H_2TeO_3 ist ein fester Körper.

Ozon, wie SO_2 entfärben Farbstoffe. Empfindliches Lackmuspapier wird von konzentriertem Ozonwasser gebleicht, aber vor der vollständigen Entfärbung tritt ein eigentümlicher Farbenton auf, der einer undeutlichen Rötung durch Säure ähnlich ist! (Graham-Otto, *Anorg. Chemie.*)

Bildungsweise: SO_2, SeO_2 und TeO_2 entstehen gewöhnlich durch direktes Erhitzen des entsprechenden Elementes in Sauerstoff-Atmosphäre. Demnach ist zu erwarten, dafs bei jeder Verbrennung in O-Atmosphäre, wie auch bei elektrischer Entladung $O{=O \atop =O}$ sich bildet, was in der That der Fall ist.

Die Isolierung der dem SO_2 entsprechenden H_2SO_3 ist bis jetzt nicht gelungen, und somit mufs man auch zur Zeit noch auf die Darstellung der unbeständigeren H_2OO_3, der oxygenigen Säure, verzichten. Da hingegen das H_2SO_3 recht beständige Salze bildet, so ist es wohl möglich, dafs auch das unbekannte H_2OO_3 Salze bildet vom Typus M_2RO_3, M_2OO_3 oder M_2O_4. In der That bekannt ist ein K_2O_4, das Kaliumtetroxyd, welches, entsprechend obiger Betrachtung, analog den Sulfiten ein Oxygenit ist von der Struktur:

$$ {KO \atop KO}{>}O = O, \text{ analog } {KO \atop KO}{>}S = O. $$

Sonderbarerweise hat auch das Kaliumoxygenit gleich dem K_2SO_3 reduzierende Eigenschaften, Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung von beiden Salzen reduziert.

Zürich, August 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1893.

Über die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Cadmium.

Von

H. L. Wells und P. T. Walden.[1]

Nachdem das Studium der Cäsium-Quecksilber-Chloride durch den einen von uns[2] die Existenz von sechs Typen von Doppelsalzen ergeben hatte, schien es wünschenswert, die Untersuchung auch auf das Cadmium auszudehnen, im Hinblick auf die enge Beziehung dieses Metalles zum Quecksilber. Wir haben infolgedessen die vorliegende Arbeit unternommen und erhielten als Resultat einer systematisch durchgeführten eingehenden Untersuchung folgende Verbindungen. Das Salz Cs_2CdCl_4 ist schon an anderer Stelle von Godeffroy beschrieben worden.

Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
—	Cs_2CdCl_4	$CsCdCl_3$
Cs_3CdBr_5	Cs_2CdBr_4	$CsCdBr_3$
Cs_3CdJ_5	Cs_2CdJ_4	$CsCdJ_3.H_2O$.

Diese Cadmiumsalze entsprechen den drei Typen der Quecksilberverbindungen mit dem höchsten Gehalt an Cäsium; Anhaltspunkte für die Existenz von Cadmium-Doppelhaloiden, analog den Typen 2 : 3, 1 : 2 und 1 : 5 der Cäsium-Quecksilbersalze, konnten nicht gefunden werden. Es ist klar, daſs die Neigung, eine Fülle von Doppelhaloiden zu bilden, vom Quecksilber zum Cadmium abnimmt.

Drei Typen von Cadmium-Doppelhaloiden mit Alkalimetallen und mit Ammoniak sind schon früher beschrieben worden. Folgende Zusammenstellung giebt die einzelnen Verbindungen:

Typus 4:1	Typus 2:1	Typus 1:1
$(NH_4)_4CdCl_6$	$(NH_4)_2CdCl_4.H_2O$	$KCdCl_3.\frac{1}{2}H_2O$
K_4CdCl_6	$Na_2CdCl_4.3H_2O$	$NaCdBr_3.2\frac{1}{2}H_2O$
$(NH_4)_4CdBr_6$	K_2CdCl_4	$KCdBr_3.\frac{1}{2}H_2O$
K_4CdBr_6	$K_2CdCl_4.H_2O$	$NH_4CdBr_3.\frac{1}{2}H_2O$
	$(NH_4)_2CdJ_4.2H_2O$	NH_4CdF_3
	$Na_2CdJ_4.6H_2O$	
	$K_2CdJ_4.2H_2O$	

Es ist bemerkenswert, daſs, während die Salze vom Typus 2 : 1 und 1 : 1 in der obigen Tabelle den von uns dargestellten beiden Typen der Cäsiumsalze entsprechen, der Typus 4 : 1 der Ammonium- und Kaliumverbindungen sich von unseren Cäsium-Cadmiumsalzen

---

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von Rich. Jos. Meyer. — [2] *Diese Zeitschr.* 2, 402.

vom Typus 3 : 1 und den entsprechenden Cäsium - Quecksilberverbindungen unterscheidet. Wir waren von der Korrektheit unserer Resultate vollkommen überzeugt, da die Salze gut krystallisiert waren und für die Analyse mit aller Sorgfalt dargestellt wurden, und die Annahme, wir hätten bei der Analyse zu wenig Cäsium erhalten, erschien ausgeschlossen, insofern die Salze von diesem Typus aus Lösungen krystallisiert waren, die einen reichlichen Überschufs von Cäsiumhaloid enthielten. Um uns nun zu überzeugen, dafs die Formeln vom Typus 4 : 1 nicht auf einem Irrtum beruhten, haben wir die beiden Chloride nach den Angaben von von Hauer, der dieselben beschreibt, dargestellt. Die Salze waren hervorragend gut krystallisiert und liefsen sich leicht in reinem Zustande erhalten. In folgendem geben wir die Resultate der Analysen:

	Gefunden:		Berechnet für K_4CdCl_6:
Kalium	32.35	—	32.49
Cadmium	23.39	23.36	23.27
Chlor	44.00	44.12	44.24

	Gefunden:		Berechnet für $(NH_4)_4CdCl_6$:
Ammonium	18.20	—	18.12
Cadmium	27.91	27.87	28.22
Chlor	53.50	—	53.66

Diese Resultate bestätigen von Hauers Formeln, und die seltsame Thatsache mufs als erwiesen betrachtet werden, dafs das Cäsium Doppelhaloide im Verhältnis 3 : 1 mit Cadmium bildet, während Kalium und Ammonium Salze vom Typus 4 : 1 bilden.

Die vier nunmehr bekannten Cadmium-Doppelhaloide bilden also eine sehr einfache und symmetrische Reihe, indem in ihnen das Verhältnis von Alkalimetall zum Cadmium beträgt: 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1 und 1 : 1. Die beiden ersten dieser Typen stehen nicht in Übereinstimmung mit dem sogenannten Gesetze von Remsen[1] über die Zusammensetzung der Doppelhaloide.

Darstellung und allgemeine Eigenschaften.

Die zu beschreibenden Verbindungen wurden dargestellt, indem man die betreffenden Halogenverbindungen zusammen in der Wärme löste, die Lösung, wenn notwendig, konzentrierte und zur Krystallisation abkühlte. Als Lösungsmittel diente Wasser, welches mit der entsprechenden Säure leicht angesäuert wurde, um die Bildung von basischen Salzen zu verhindern; nur in einem Falle, in dem die

---

[1] *Amer. Chem. Journ.* **11**, 291.

Lösung infolge eines grofsen Überschusses von Cadmiumsalz sirupös wurde, machte man einen Versuch mit Alkohol, jedoch ohne Vorteil. Die Bedingungen wurden mit jedem Versuche schrittweise variiert, indem man ausging von einer mit dem Cäsiumhaloid gesättigten Lösung und fortschritt bis zu einer mit dem Cadmiumhaloid gesättigten, und zwar wurde eine solche Anzahl von Versuchen ausgeführt, dafs wir kein Doppelsalz, welches bei den angewandten Temperaturen existenzfähig ist, übersehen zu haben glauben. Zu bemerken ist, dafs Veränderungen in der Konzentration einer gegebenen Lösung kaum einen Einflufs auf die Natur des entstehenden Salzes ausüben. Hierin unterscheiden sich die Cadmiumverbindungen sehr wesentlich von denen des Quecksilbers, bei denen die Konzentration häufig einen bestimmenden Einflufs auf das sich bildende Salz ausübt.

Die drei Verbindungen vom Typus 1 : 1 $CsCdCl_3$, $CsCdBr_3$ und $CsCdJ_3.H_2O$, ebenso wie das Jodid (2 : 1) Cs_2CdJ_4 lassen sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Löst man dagegen das Salz Cs_2CdCl_4 in Wasser, so entsteht $CsCdCl_3$; ebenso geben die beiden Bromide Cs_3CdBr_5 und Cs_2CdBr_4 die Verbindung $CsCdBr_3$, während das Jodid Cs_3CdJ_5 das Salz Cs_2CdJ_4 giebt. Diese Thatsachen zeigen, dafs die Salze mit höherem Cäsiumgehalt zu ihrer Bildung einen Überschufs von Cäsiumhaloid erfordern. Die Salze 1 : 1 krystallisieren alle unverändert aus ganz konzentrierten Lösungen der entsprechenden Cadmiumhaloide.

Sämtliche Salze sind farblos. Eine blafs violette Färbung, welche bei einigen Darstellungen des Bromides Cs_2CdBr_4 auftrat, wurde der Anwesenheit irgend einer unbekannten fremden Substanz zugeschrieben.

Die Löslichkeit der analogen Salze in Wasser oder in Salzlösungen wächst von den Chloriden zu den Jodiden. Letztere geben also die gröfsten Krystalle, während die Chloride die kleinsten geben.

Analytische Methoden.

Die Substanzen wurden sorgfältig geprüft, und keine Probe wurde analysiert, die sich nicht als homogen erwies. Die Krystalle, welche in vielen Fällen grofs und schön ausgebildet waren, waren in keinem Falle hygroskopisch. Sie wurden mit grofser Sorgfalt von der Mutterlauge durch Drücken und Reiben zwischen glattem Filtrierpapier befreit und dann einfach lufttrocken für die Analyse verwendet.

Das Cadmium wurde als Sulfid gefällt. Letzteres wurde in bromhaltiger Salzsäure gelöst, nach der Verdampfung der freien Säure das Cadmium mit Kaliumkarbonatlösung gefällt und das Oxyd auf

einem Goochschen Filter gewogen. Das Cäsium wurde im Filtrat vom Cadmiumsulfid als normales Sulfat bestimmt. Die Halogene wurden in besonderen Proben nach der üblichen gewichtsanalytischen Methode bestimmt.

In jedem Falle wurden wenigstens zwei getrennte Darstellungen desselben Salzes analysiert, um jeden Irrtum, der durch die Anwesenheit von Gemischen verursacht sein konnte, auszuschliefsen.

2 : 1 Cäsium-Cadmiumchlorid Cs_2CdCl_4.

Dieses Salz wird als Niederschlag gefällt, wenn eine Lösung von Cadmiumchlorid zu einer konzentrierten Cäsiumchloridlösung zugegeben wird. Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder auf und krystallisiert beim Abkühlen derselben in sehr kleinen, rektangulären Tafeln aus. Die Bildung des Salzes wurde beobachtet, wenn 50 g Cäsiumchlorid und 3 g Cadmiumchlorid angewandt wurden, und schritt fort, bis bei gleichbleibender Menge Cäsiumchlorid die angewandte Menge Cadmiumchlorid auf 18 g gestiegen war, bei welchem Punkte das Salz 1 : 1 sich zu bilden begann. Das Salz ist in Cäsiumchloridlösungen nur sehr wenig löslich, ein Umstand, der wahrscheinlich mit der Thatsache im Zusammenhange steht, dafs es nicht gelang, ein Chlorid vom Typus 3 : 1 zu erhalten. Drei getrennte Darstellungen wurden analysiert:

	Gefunden:			Berechnet für Cs_2CdCl_4:
Cäsium	51.55	51.26	51.51	51.35
Cadmium	21.45	21.50	—	21.62
Chlor	27.03	27.14	26.90	27.03
	100.03	99.90		100.00

1 : 1 Cäsium-Cadmiumchlorid $CsCdCl_3$.

Dasselbe wurde nur als weifses, krystallinisches Pulver erhalten. Die Bedingungen zu seiner Bildung liegen zwischen sehr weiten Grenzen; es entsteht durch Umkrystallisieren des oben beschriebenen Salzes und fällt aus, bis die Lösung mit Cadmiumchlorid gesättigt ist. Es ist sehr schwer löslich, besonders in konzentrierten Cadmiumchloridlösungen, und kann aus Wasser unverändert umkrystallisiert werden. Zwei Proben, welche unter ganz verschiedenen Bedingungen erhalten worden waren, wurden analysiert.

	Gefunden:		Berechnet für $CsCdCl_3$:
Cäsium	38.11	37.60	37.84
Cadmium	31.80	31.97	31.86
Chlor	30.17	30.25	30.30
	100.08	99.82	100.00

3 : 1 Cäsium-Cadmiumbromid Cs_3CdBr_5.

Diese Verbindung wurde in der Form von rektangulären Tafeln erhalten, welche zuweilen bis zu 10 mm im Durchmesser hatten. Sie kann dargestellt werden aus einer Lösung von 80 g Cäsiumbromid und 4.5 g Cadmiumbromid in so viel Wasser, dafs das Gesamtvolum 120 ccm beträgt. Beim Umkrystallisieren entsteht daraus $CsCdBr_3$.

Zwei getrennt dargestellte Proben wurden analysiert.

	Gefunden:		Berechnet für Cs_3CdBr_5:
Cäsium	44.25	44.27	43.80
Cadmium	11.88	—	12.29
Brom	43.79	43.77	43.91
	99.92		100.00

2 : 1 Cäsium-Cadmiumbromid Cs_2CdBr_4.

Dies Salz wurde in der Form von dünnen Nadeln erhalten, welche für gewöhnlich farblos waren, einige Male jedoch einen blafs violetten Ton besafsen, ohne dafs der Grund hiervon aufzufinden gewesen wäre. Es bildete sich in einer Lösung von 3 g Cadmiumbromid und 52 g Cäsiumbromid in 120 ccm Flüssigkeit. Beim Umkrystallisieren aus Wasser giebt es, wie das vorhergehende Salz, die Verbindung CsCdBr3.

Die folgenden Analysen wurden an Proben verschiedener Darstellungen ausgeführt. No. 4 war eine Probe mit blafs violetter Färbung.

	Gefunden:				Berechnet für Cs_2CdBr_4:
	1.	2.	3.	4.	
Cäsium	40.46	40.53	—	40.46	38.11
Cadmium	14.55	14.62	14.68	14.78	16.05
Brom	45.12	44.97	45.04	45.04	45.84
	100.13	100.12		100.28	100.00

Obwohl die Analysen gut untereinander übereinstimmen, weichen sie doch von der berechneten Zusammensetzung beträchtlich ab. Diese Nichtübereinstimmung ist höchstwahrscheinlich einer Verunreinigung mit Cäsiumchlorid zuzuschreiben, eine Folge der grofsen Oberfläche, welche die dünnen Krystalle darbieten, sowie der starken Konzentration der Mutterlauge.

Nichtsdestoweniger macht die Analogie mit dem Chlorid und Jodid die einfache Formel Cs_2CdBr_4 bei weitem wahrscheinlicher, als die komplizierte Formel $Cs_7Cd_3Br_{13}$, mit welcher die Analysen übereinstimmen.

1 : 1 Cäsium-Cadmiumbromid $CsCdBr_3$.

Die Bedingungen, unter denen sich diese Verbindung bildet, liegen zwischen sehr weiten Grenzen, denn sie entsteht durch Um-

krystallisieren von Cs_3CdBr_5 und scheidet sich beim Zufügen von Cadmiumbromid fortwährend ab, bis die Flüssigkeit mit diesem sehr leicht löslichen Salz gesättigt ist.

Die Verbindung ist augenscheinlich dimorph. Die eine Form tritt als krystallinischer, offenbar in der Form isometrischer Niederschlag unter eng begrenzten Bedingungen auf, wenn Cäsiumbromid im Überschufs zugegen ist; sie entsteht beim Umkrystallisieren von Cs_3CdBr_5 aus Wasser. Die andere Form erscheint in gut krystallisierten Prismen und wird erhalten beim Umkrystallisieren der Verbindung Cs_2CdBr_4 und wenn Cadmiumbromid im Überschufs zugegen ist. Es ist nicht ohne Interesse, dafs wir ein Cäsium-Bleibromid[1] vom selben Typus, $CsPbBr_3$, beschrieben haben, welches dimorph ist, und dafs der eine von uns[2] die ebenfalls dimorphen Quecksilberverbindungen $CsHgCl_3$ und $CsHgBr_3$ dargestellt hat, welche auch demselben Typus angehören.

Es folgen die Analysen von vier verschiedenen Proben. No. 4 bezieht sich auf das körnige, isometrische Salz; die anderen auf die prismatische Verbindung.

	Gefunden:				Berechnet für $CsCdBr_3$:
	1.	2.	3.	4.	
Cäsium	27.67	27.48	—	27.95	27.42
Cadmium	22.97	23.08	22.87	22.92	23.09
Brom	49.49	49.42	49.33	49.30	49.49
	100.13	99.98		100.17	100.00

3 : 1 Cäsium-Cadmiumjodid Cs_3CdJ_5.

Dieses Salz krystallisiert sehr schön in grofsen, derben Zwillingsprismen von verschiedenem Habitus. Einige von den erhaltenen Krystallen hatten bis zu 50 mm im Durchmesser. Ihre Bildung wurde beobachtet, wenn 182 g Cäsiumjodid und 6.5 g Cadmiumjodid mit Wasser zu einem Volum von 200 ccm gelöst wurden.

Vier Darstellungen ergaben folgende analytische Resultate.

	Gefunden:				Berechnet für Cs_3CdJ_5:
Cäsium	34.85	34.89	34.78	—	34.82
Cadmium	9.78	9.79	9.84	9.55	9.77
Jod	55.23	55.35	55.32	55.36	55.41
	99.86	100.03	99.94		100.00

2 : 1 Cäsium-Cadmiumjodid Cs_2CdJ_4.

Dieses Salz krystallisiert, wie das entsprechende Quecksilbersalz in nahezu quadratischen Tafeln, in Prismen und in intermediären

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 203. — [2] *Diese Zeitschr.* **2**, 407 u. 409.

Formen. Einige von den erhaltenen Tafeln hatten einen Durchmesser von 50—70 mm. Es kann dargestellt werden durch Umkrystallisieren von Cs_3CdJ_5 aus Wasser. Steigert man die Menge des Cadmiumjodids, so bildet es sich fortgesetzt, bis das Verhältnis von Cadmium zu Cäsium fast 1 : 1 erreicht hat. Die Bildung des Salzes geht also in viel weiteren Grenzen vor sich, als die des entsprechenden Chlorids und Bromids; aufserdem unterscheidet es sich von den letzteren dadurch, dafs es sich aus Wasssr umkrystallisieren läfst.

	Gefunden:			Berechnet für Cs_2CdJ_4:
	1.	2.	3.	
Cäsium	29.85	30.29	30.23	30.03
Cadmium	12.56	12.53	12.46	12.64
Jod	—	57.27	57.42	57.33
		100.09	100.11	100.00

1 : 1 Cäsium-Cadmiumjodid $CsCdJ_3.H_2O$.

Dieses Salz bildet dünne Tafeln, welche oft 20—30 mm im Durchmesser haben. Es ist das einzige wasserhaltige Cäsium-Cadmiumhaloid, welches wir erhalten haben, und ist, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, beständig.

Es war seiner Zeit zweifelhaft geblieben, ob das entsprechende Cäsium-Quecksilbersalz[1] 1 Mol. locker gebundenes Wasser enthielt, oder nicht; da nun sowohl das Cadmium-, wie das Quecksilbersalz in dünnen Tafeln krystallisieren, so darf man jetzt der Analogie nach annehmen, dafs die Quecksilberverbindung thatsächlich wasserhaltig war.

Die Bildung des Jodides vollzieht sich innerhalb weiter Grenzen, wenn das vorhandene Cadmium dem Cäsium atomäquivalent oder im Überschufs zugegen ist. Es kann aus Wasser umkrystallisiert werden.

Die analysierten Proben waren unter durchaus verschiedenen Bedingungen gewonnen worden.

	Gefunden:			Berechnet für $CsCdJ_3.H_2O$:
	1.	2.	3.	
Cäsium	20.89	20.75	—	20.66
Cadmium	17.13	17.43	17.89	17.39
Jod	59.21	59.75	—	59.16
Wasser	2.88	2.80	2.76	2.79
	100.11	100.16		100.00

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 413.

Sheffield Scientific School. New Haven, Conn., August 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1893.

Über die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium.

Von

H. L. Wells und G. F. Campbell.[1]

Die Cäsium-Quecksilber- und die Cäsium-Cadmiumhaloide sind in unserem Laboratorium bereits eingehend studiert worden, und es schien wünschenswert, die Untersuchung auf die Zink- und Magnesiumverbindungen auszudehnen und so das Studium der Cäsium-Doppelhaloide dieser Familie von zweiwertigen Metallen zu vervollständigen, soweit es sich auf die Chloride, Bromide und Jodide bezieht.

Wir haben folgende Salze erhalten:

Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
Cs_3ZnCl_5	Cs_2ZnCl_4	?
Cs_3ZnBr_5	Cs_2ZnBr_4	?
Cs_3ZnJ_5	Cs_2ZnJ_4	?
—	—	$CsMgCl_3 . 6H_2O$
—	—	$CsMgBr_3 . 6H_2O$

In allen Fällen fand eine systematische und eingehende Untersuchung statt, und es ist bemerkenswert, daſs, während Quecksilber sechs und Cadmium drei Typen von Cäsium-Doppelsalzen giebt, mit Zink zwei und mit Magnesium nur ein einziger Typus erhalten werden konnten. Es ist klar, daſs die Mannigfaltigkeit dieser Doppelsalze mit dem Atomgewicht des zweiwertigen Metalles wächst. Die Existenz von Zinksalzen vom Typus 1 : 1 ist sehr wahrscheinlich, aber die betreffenden Produkte wurden nur aus extrem konzentrierten Zinkhaloidlösungen erhalten, deren sirupöse Natur eine genaue Analyse ausschloſs.

Die bisher beschriebenen Doppelsalze von Zink und Magnesium mit Alkalimetallen, soweit wir dieselben in der Litteratur finden konnten, sind folgende:

---

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von Rich. Jos. Meyer.

Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
$(NH_4)_3ZnCl_5$	$(NH_4)_2ZnCl_4$	$NH_4ZnCl_3.2H_2O$
	$(NH_4)_2ZnCl_4.H_2O$	$KZnJ_3$
	$Na_2ZnCl_4.3H_2O$	$NaZnJ_3.1\frac{1}{2}H_2O$
	K_2ZnCl_4	$NaZnF_3$
	$(NH_4)_2ZnBr_4$	$KZnF_3$
	$(NH_4)_2ZnJ_4$	$NH_4MgCl_3.6H_2O$
	$Na_2ZnJ_4.3H_2O$	$NaMgCl_3.H_2O$
	K_2ZnJ_4	$KMgCl_3.6H_2O$
	K_2ZnF_4	$RbMgCl_3.6H_2O$
	$(NH_4)_2ZnF_4.2H_2O$	$NH_4MgBr_3.6H_2O$
		$KMgBr_3.6H_2O$
		$NH_4MgJ_3.6H_2O$
		$KMgJ_3.6H_2O$
		$NaMgF_3$

Es giebt nur ein einziges Salz 3:1, welches unseren neuen Cäsiumverbindungen von diesem Typus entspricht. Dasselbe ist von Marignac beschrieben worden. Ferner sind einige Zinksalze vom Typus 1:1 bekannt; dabei ist bemerkenswert, dafs Cäsium-Zinksalze von diesem Typus nicht in reinem Zustande erhalten werden konnten, obwohl frühere Versuche in unserem Laboratorium gezeigt haben, dafs das Cäsium im allgemeinen weniger lösliche und beständigere Doppelhaloide bildet, als die anderen Alkalimetalle. Sämtliche früher beschriebenen Magnesiumsalze gehören zum Typus 1:1,[1] dem auch unsere Cäsiumsalze angehören, und krystallisieren, wie diese, mit 6 Mol. Wasser.

Das Cäsium-Magnesiumbromid bildet sich unter bedeutend enger begrenzten Bedingungen, als das Chlorid, während ein Jodid überhaupt nicht dargestellt werden konnte, da das Cäsiumjodid aus den sirupösen Lösungen von Magnesiumjodid unverändert auskrystallisierte. Dieses Verhalten war durchaus unerwartet im Hinblick auf die Thatsache, dafs Ammonium- und Kaliumdoppeljodide bekannt sind; wir haben hier also den Fall, dafs das Cäsium, im Widerspruch mit seiner gewöhnlichen Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, sich anders verhält, wie die übrigen Alkalimetalle. Es ist möglich, dafs gröfsere Differenzen zwischen den Atomgewichten des Alkalimetalles und des weniger positiven Metalles ungünstig auf die Bildung von Doppelsalzen einwirken müssen; eine Gesetzmäfsigkeit läfst sich hieraus jedoch erst dann ableiten, wenn mehr Thatsachen in dieser Richtung vorliegen.

---

[1] Lerch hat gezeigt (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 338), dafs die Salze $2KBr.MgBr_2.6H_2O$ und $2NH_4Br.MgBr_2.6H_2O$ von Löwig nicht existieren.

Die Bildung der Cäsium-Magnesiumsalze geht mit wachsender Leichtigkeit vor sich vom Jodid zum Chlorid. Eine derartige Steigerung in der Mannigfaltigkeit der Salze, wie in der Leichtigkeit ihrer Darstellung hat sich in einer Anzahl von Doppelsalzreihen, welche in unserem Laboratorium studiert worden sind, herausgestellt, und die wohlbekannte Neigung der Fluoride, Doppelsalze zu bilden, zeigt, dafs die besprochene Steigerung sich vermutlich auch auf diese Verbindungen ausdehnt.

3 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid Cs_3ZnCl_5, Cs_3ZnBr_5 und Cs_3ZnJ_5.

Diese drei Salze krystallisieren in farblosen Prismen von offenbar monoklinem Habitus. Sie entstehen durch Lösung der Bestandteile in den berechneten Mengen, mit der Einschränkung, dafs beim Jodid das für das Salz 3 : 1 berechnete Verhältnis die Verbindung vom Typus 2 : 1 liefert, falls die Lösung zu verdünnt ist.

Die obigen Salze bilden sich bei successiver Steigerung der relativen Mengen Cäsiumhaloid fortgesetzt, bis letzteres auskrystallisiert, ein Beweis, dafs Doppelsalze mit höherem Cäsiumgehalt nicht existieren. Die Grenzen, zwischen denen sich die Bildung des Jodids vollzieht, sind bedeutend weiter, als bei den anderen beiden Salzen; die Krystalle sind auch gewöhnlich gröfser ausgebildet. Alle Salze erfordern zu ihrer Darstellung konzentrierte Cäsiumhaloidlösungen, besonders das Chlorid ist schwierig in für die Analyse genügender Menge zu erhalten, obwohl 1—200 g Cäsiumsalz angewandt wurden. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben getrennter Darstellungen.

	Gefunden:			Berechnet für Cs_3ZnCl_5:
Cäsium	62.46	—		62.20
Zink	10.08	9.80		10.13
Chlor	27.43	27.34		27.67

	Gefunden:			Berechnet für Cs_3ZnBr_5:
Cäsium	47.12	—	—	46.18
Zink	7.32	7.54	7.87	7.52
Brom	45.91	46.54	45.85	46.30

	Gefunden:			Berechnet für Cs_3ZnJ_5:
Cäsium	36.54	36.20	36.08	36.30
Zink	5.77	5.95	5.74	5.92
Jod	56.89	57.16	—	57.78

2 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid, Cs_2ZnCl_4, Cs_2ZnBr_4 und Cs_2ZnJ_4.

Diese Salze bilden farblose Tafeln, die in der Gröfse abnehmen vom Jodid zum Chlorid. Sie entstehen sämtlich sofort, wenn gröfsere

Mengen Zinkhaloid angewandt werden, als zur Bildung der Verbindungen 3 : 1 erforderlich ist, und lassen sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Die Bildung vollzieht sich innerhalb weiter Grenzen, wenn ein Überschufs von Zinkhaloid zugegeben ist, bis die Lösungen sirupös werden. In aufserordentlich konzentrierten, sirupösen Lösungen wurden Krystalle von abweichendem Aussehen beobachtet, jedoch liefsen sich, was im Hinblick auf die Natur dieser Lösungen verständlich ist, zufriedenstellende Analysen dieser Produkte nicht ausführen. Es ist wahrscheinlich, dafs in derselben die Salze 1 : 1 vorlagen, analog den Cadmiumsalzen desselben Typus.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellungen.

	Gefunden:		Berechnet für Cs_2ZnCl_4:
Cäsium	55.97	56.09	56.26
Zink	13.49	13.87	13.72
Chlor	29.89	29.97	30.02
	Gefunden:		Berechnet für Cs_2ZnBr_4:
Cäsium	40.68	—	40.86
Zink	9.53	9.72	9.98
Brom	49.30	49.17	49.16
	Gefunden:		Berechnet für Cs_2ZnJ_4:
Cäsium	31.49	31.55	31.70
Zink	7.61	7.82	7.75
Jod	60.43	—	60.55

Cäsium-Magnesiumchlorid und Bromid, $CsMgCl_3 . 6H_2O$ und $CsMgBr_3 . 6H_2O$.

Diese Salze bilden farblose, rektanguläre Tafeln oder flache Prismen von häufig streifigem Aussehen. Eine eingehende Untersuchung gab keine Anhaltspunkte für die Existenz von Salzen anderer Typen. Das Chlorid bildet sich innerhalb weit begrenzter Bedingungen, das Bromid in engeren Grenzen, während ein Doppeljodid überhaupt nicht dargestellt werden konnte.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf verschiedene Proben:

	Gefunden:				Berechnet für $CsMgCl_36H_2O$
Cäsium	37.14	—	35.66	—	35.77
Magnesium	6.80	—	—	6.83	6.53
Chlor	29.84	30.13	29.70	29.55	28.65
Wasser	—	30.93	—	—	29.05

	Gefunden:			Berechnet für $CsMgBr_36H_2O$:
Cäsium	27.23	27.67	—	26.32
Magnesium	4.96	4.50	5.07	4.81
Brom	48.93	48.65	—	47.51
Wasser	18.32	—	22.33	21.37

Die Bildung der Cäsium-Magnesiumsalze geht mit wachsender Leichtigkeit vor sich vom Jodid zum Chlorid. Eine derartige Steigerung in der Mannigfaltigkeit der Salze, wie in der Leichtigkeit ihrer Darstellung hat sich in einer Anzahl von Doppelsalzreihen, welche in unserem Laboratorium studiert worden sind, herausgestellt, und die wohlbekannte Neigung der Fluoride, Doppelsalze zu bilden, zeigt, dafs die besprochene Steigerung sich vermutlich auch auf diese Verbindungen ausdehnt.

3 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid Cs_3ZnCl_5, Cs_3ZnBr_5 und Cs_3ZnJ_5.

Diese drei Salze krystallisieren in farblosen Prismen von offenbar monoklinem Habitus. Sie entstehen durch Lösung der Bestandteile in den berechneten Mengen, mit der Einschränkung, dafs beim Jodid das für das Salz 3 : 1 berechnete Verhältnis die Verbindung vom Typus 2 : 1 liefert, falls die Lösung zu verdünnt ist.

Die obigen Salze bilden sich bei successiver Steigerung der relativen Mengen Cäsiumhaloid fortgesetzt, bis letzteres auskrystallisiert, ein Beweis, dafs Doppelsalze mit höherem Cäsiumgehalt nicht existieren. Die Grenzen, zwischen denen sich die Bildung des Jodids vollzieht, sind bedeutend weiter, als bei den anderen beiden Salzen; die Krystalle sind auch gewöhnlich gröfser ausgebildet. Alle Salze erfordern zu ihrer Darstellung konzentrierte Cäsiumhaloidlösungen, besonders das Chlorid ist schwierig in für die Analyse genügender Menge zu erhalten, obwohl 1—200 g Cäsiumsalz angewandt wurden. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben getrennter Darstellungen.

	Gefunden:			Berechnet für Cs_3ZnCl_5:
Cäsium	62.46	—		62.20
Zink	10.08	9.80		10.13
Chlor	27.43	27.34		27.67
		Gefunden:		Berechnet für Cs_3ZnBr_5:
Cäsium	47.12	—	—	46.18
Zink	7.32	7.54	7.87	7.52
Brom	45.91	46.54	45.85	46.30
		Gefunden:		Berechnet für Cs_3ZnJ_5:
Cäsium	36.54	36.20	36.08	36.30
Zink	5.77	5.95	5.74	5.92
Jod	56.89	57.16	—	57.78

2 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid, Cs_2ZnCl_4, Cs_2ZnBr_4 und Cs_2ZnJ_4.

Diese Salze bilden farblose Tafeln, die in der Gröfse abnehmen vom Jodid zum Chlorid. Sie entstehen sämtlich sofort, wenn gröfsere

Über das Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades.

Von

K. Kraut.

Bei Bestimmung der Alkalien in Form von Chloralkalimetallen pflege ich die Lösung der Chloralkalien in einer grofsen Platinschale zu verdampfen, den trockenen Rückstand mit Hülfe eines Platinspatels in einen Tiegel zu bringen und den an den Wänden der Schale hängenden Rest in Wasser zu lösen. Wird diese Lösung nach Zusatz von etwa 0.5 g Salmiak in derselben Schale verdampft, das zurückbleibende trockene Gemenge von viel Salmiak mit wenig Chloralkalien in gleicher Weise in den Tiegel übergeführt und der bleibende Rest zum zweiten und dritten Male ebenso mit Salmiak behandelt, so gelingt es, die Chloralkalien so vollständig aus der Schale zu entfernen, dafs diese nach schwachem Glühen keinen Rückstand erkennen läfst und keine Gewichtszunahme zeigt. Andererseits ist das Verjagen des Salmiaks aus dem völlig trockenen Gemenge um vieles leichter ohne Verlust auszuführen, als das Austrocknen der beim Verdampfen einer salmiakfreien Lösung zurückbleibenden Chloralkalien in einem verhältnismäfsig kleinen Tiegel.

Als diese Operationen in einer Platinschale von 12.5 cm Durchmesser und 6 cm Höhe ausgeführt wurden, die 2 cm tief in das Wasserbad eintauchte, zeigte sich über dem Salzgemenge eine blanke, spiegelnde Zone, oberhalb derselben dagegen ein gleichmäfsiger, dünner und lockerer Anflug, der auf Verflüchtigung des Salmiaks im Wasserbade, genauer auf Dissoziation, Wiedervereinigung der Dissoziationsprodukte und Verdichtung des neu gebildeten Salmiaks an den kälteren Stellen der Schale deutete. Dafs eine solche Verflüchtigung in der That eintritt, zeigt der Verlauf des folgenden von Herrn O. Schultze ausgeführten Versuches.

1.3408 g Salmiak wurden in Wasser gelöst, zur Trockne verdunstet und fünf Stunden in der angegebenen Weise im Wasserbade

erhitzt. Die zurückbleibenden 1.3108 g Salmiak verloren bei weiterem Erhitzen im Wasserbade in

Stunden	11	22	29	41	56	89	199	269
Milligramm	12	67	95.5	125	173	262	508	641

oder in je einer Stunde

Milligramm	1.09	3.01	3.29	3.05	3.09	2.91	2.55	2.48

an Gewicht. Im ganzen hatten sich 48.9 Prozent des angewandten Salmiaks verflüchtigt. Ein ganz gleichmäfsiger, stets der Dauer des Erhitzens entsprechender Verlust ist nicht zu erwarten, da der Salmiak zu Anfang einen gröfseren, später einen kleineren Teil des Bodens der Platinschale bedeckt.

Auch wenn man eine wässerige Salmiaklösung in einem Glaskolben zur Trockne verdampft und den nach dreistündigem Erhitzen an der Luftpumpe bleibenden Rückstand 15 Stunden im bedeckten Wasserbade in der Weise weiter erhitzt, dafs der Kolben vom Dampfe umspült wird, so bildet sich am herausragenden Halse des Kolbens ein deutliches Sublimat von Salmiak. Die 3 mg oder 0.14 Prozent der angewandten Menge betragende Gewichtsabnahme mag bei dieser Versuchsanstellung durch Einwirkung des Wassers auf den Kolben bedingt sein.

Schon Fresenius[1] beobachtete, dafs von 100 Teilen Salmiak nach dem Auflösen in Wasser, Abdampfen und halbstündigem Trocknen im Wasserbade nur 99.69 Teile wiedererhalten wurden, aber der gezogene Schlufs[2]: „Bei 100° verliert der Salmiak nichts oder fast nichts an seinem Gewicht“ bedarf nach unserem Versuche einer Einschränkung. Bei Fittigs Dissoziation des Salmiaks in wässeriger Lösung handelt es sich um andere Verhältnisse, als bei dem hier beschriebenen Versuche.

---

[1] *Quantitative Analyse*, 6. Aufl. **2**, 800. — [2] Daselbst **1**, 150.
[3] *Lieb. Ann.* **128**, 189.

Hannover, September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1893.

Über das Atomgewicht von Molybdän.

Von

Edgar F. Smith und Philip Maas.

Das gegenwärtige Atomgewicht, welches diesem Elemente beigelegt wird, ist auf die Resultate basiert, welche Dumas,[1] Debray[2] und Lothar Meyer[3] erhielten. Die von Dumas benutzte Methode beruhte auf der Reduktion von Molybdänsäure. Debray adoptierte dieses Verfahren, machte aber aufserdem verschiedene Versuche in Bezug auf die Fällung der Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung mittelst salpetersauren Silbers. Lothar Meyers Zahl (95.9) ist aus Versuchen abgeleitet, welche von Liechti und Kemp[4] in ihren Analysen der Chloride $MoCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_4$ und $MoCl_5$ erhalten wurden. In jeder dieser Verbindungen wurde das Chlor als Silberchlorid und das Molybdän als Zweifach-Schwefelmolybdän bestimmt. Clarke[5] giebt der Ansicht Ausdruck, dafs die zuverlässigsten Resultate diejenigen sind, welche durch die Reduktion der Molybdänsäure erhalten wurden. Über die Arbeit von Liechti und Kemp bemerkt er: „Spuren von Oxychloriden mögen möglicherweise die Chloride verunreinigt und ihr Atomgewicht erhöht haben.“ Rammelsberg[6] machte einen Versuch in Bezug auf die Reduktion der Molybdänsäure, nach welchem er das Atomgewicht von Molybdän auf 96.18 berechnete.

In der Annahme, dafs die Gröfse dieser Zahl durch ein Verfahren in anderer Richtung noch weiter beleuchtet werden könne, benutzten wir eine zunächst von Debray beobachtete Reaktion,[7] welche sich in Händen Anderer[8] als eins der vorzüglichsten Mittel zur Bestimmung des Molybdäns und seiner Trennung von seinem intimen Gefährten, Wolfram, bewährt hat. Wir haben in Bezug auf die Einwirkung von Salzsäure in Gasform auf Molybdänsäure und ihre Salze, wobei die Molybdänsäure mit Leichtigkeit in Form eines Hydroxychlorids $MoO_3.2HCl$ verflüchtigt wird, berichtet. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dafs die durch die Formel:

$$Na_2MoO_4 + 4HCl = 2NaCl + MoO_3.2HCl + H_2O$$

---

[1] *Lieb. Ann.* **105**, 84 und **113**, 23. — [2] *Compt. rend.* **66**, **734**.

[3] *Lieb. Ann.* **169**, 365. — [4] *Lieb. Ann.* **169**, 344.

[5] *A recalculation of the atomic weights.* Washington 1882.

[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1776.

[7] *Compt. rend.* **46**, 1098; *Lieb. Ann.* **108**, 250.

[8] Péchard, *Compt. rend.* **114**, 173; *Zeitschr. anorg. Chem.* **1**, 262; Smith und Oberholtzer, *Journ. Amer. chem. soc.* **15**, 18 und *Zeitschr. anorg. Chem.* **4**, **237**.

ausgedrückte Reaktion quantitativ ist. Wir setzten reines, wasserfreies, molybdänsaures Natron (bei 150—200°) der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aus, verflüchtigten die Molybdänsäure und berechneten das Atomgewicht des Molybdäns aus dem rückständigen Chlornatrium.

Das von uns verwandte molybdänsaure Natron war MERCKS reinstes Präparat. Wir krystallisierten es mehrere Male um und überzeugten uns dann durch eine sorgfältige Prüfung, dafs es weder Kieselsäure, Sulphate, Wolframverbindungen, noch kohlensaure Alkalien enthielt, Substanzen, die leicht gegenwärtig sein konnten. Das gereinigte Salz wurde äufserst sorgfältig getrocknet, bis sein Gewicht konstant war. Es wurde in diesem wasserfreien Zustande in reinen Abwägeflaschen aufbewahrt, welche in Exsiccatoren untergebracht wurden, um Staub und Feuchtigkeit auszuschliessen. Das spezifische Gewicht des wasserfreien Salzes wurde bestimmt und Alkohol zu diesem Zwecke verwandt. Der gefundene Wert betrug 6.9780. Die von uns benutzte Wage war nach der Konstruktion SARTORIUS gemacht, und sagen wir hiermit Herrn Dr. JOHN MARSHALL, Dekan des medizinischen Departements, unseren Dank für die Bereitwilligkeit, mit welcher er uns dieses ausgezeichnete Instrument zur Verfügung stellte. Die Gewichte aus Messing und Platin waren von WESTPHAL gemacht und vorher sorgfältig adjustiert.

Tarierte Porzellanschiffchen wurden verwandt, um das wasserfreie, molybdänsaure Natron darin unterzubringen, und letzteres wurde dann in böhmischen Glasröhren der Einwirkung von reinem und trockenem Salzsäuregas ausgesetzt. Dieses wurde aus Kochzalz und reiner Schwefelsäure hergestellt. Das entwickelte Gas wurde zuerst durch eine mit feuchtem Chlorsilber halb gefüllte U-förmige Röhre geleitet, passierte dann zwei Schwefelsäure enthaltende Flaschen, sodann einen Turm, gefüllt mit trockenem Chlorcalcium, und schliefslich reine Baumwolle, worauf es in die Verbrennungsröhre eingelassen wurde, wo es mit dem molybdänsauren Natron in Berührung kam. Letzteres wurde einer sehr gelinden Hitze ausgesetzt und diese allmählich auf 150 bis 200° C. gesteigert; — ein höherer Temperaturgrad wurde nicht zugelassen. Das verflüchtigte MoO_3 2HCl wurde in Wasser aufgefangen. Die das rückständige Chlornatrium enthaltenden Schiffchen wurden in einem langsamen Strome von Salzsäuregas allmählich abgekühlt, dann unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und die Dämpfe wiederholt abgezogen. Nachdem die Schiffchen eine Stunde lang gestanden hatten, wurden sie gewogen. Eine zweite Gewichtsbestimmung der Schiffchen wurde vorgenommen, nachdem dieselben

über Nacht in den trockenen Exsiccatoren gestanden hatten, — es wurde jedoch keine bemerkenswerte Gewichtsveränderung wahrgenommen. Barometerstand und Wärmegrad wurden sorgfältig festgestellt und alle Wägungen auf Luftleere berechnet:

Gramme Na_2MoO_4	Gramme NaCl	Molybdänatomgewicht
1.14726	0.65087	96.130
0.89920	0.51023	96.094
0.70534	0.40020	96.108
0.70793	0.40182	96.031
1.26347	0.71695	96.087
1.15217	0.65367	96.126
0.90199	0.51188	96.067
0.81692	0.46358	96.077
0.65098	0.36942	96.073
0.80563	0.45717	96.078
	Durchschnitt =	96.087

Maximum = 96.130
Minimum = 96.031
Differenz = 0.099

Bei unseren Berechnungen benutzten wir die folgenden Werte: Na = 23.05, Cl = 35.45 und O = 16. Dieselben sind einer revidierten Tabelle der Atomgewichte entnommen, welche von Clarke im Oktober 1891 veröffentlicht wurde.

Bei fünf der eben angegebenen Bestimmungen wurde das Chlornatrium in Chlorsilber übergeführt. Aus dem berechneten Silber, welches in dem Chlorsilber enthalten war, fanden wir das Atomgewicht von Mo = 96.10, die Durchschnittszahl von fünf Bestimmungen. Diese Zahl betrachten wir als eine Bestätigung für den Rest unserer Arbeit.

Das Chlornatrium, welches wir erhielten, löste sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit in Wasser. Molybdänsäure erwies sich in derselben als abwesend. Es war dies ein Punkt, den wir sehr fest im Auge behielten, obwohl das Vorhandensein derselben viel mehr dazu beitragen müfste, das gefundene Atomgewicht zu verringern, als zu erhöhen. Ein weiterer Grund für ein ähnliches Resultat würde die von Chlornatrium absorbierte Feuchtigkeit gewesen sein. Gegen diese Fehlerquelle beobachteten wir ebenfalls alle Vorsichtsmafsregeln und sind überzeugt, dafs das Resultat 96.08, das von uns erhalten wurde, der wahren Atomgröfse des Molybdäns sehr nahekommt.

Universität von Pennsylvanien, 16. September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1893.

ausgedrückte Reaktion quantitativ ist. Wir setzten reines, wasserfreies, molybdänsaures Natron (bei 150—200°) der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aus, verflüchtigten die Molybdänsäure und berechneten das Atomgewicht des Molybdäns aus dem rückständigen Chlornatrium.

Das von uns verwandte molybdänsaure Natron war MERCKS reinstes Präparat. Wir krystallisierten es mehrere Male um und überzeugten uns dann durch eine sorgfältige Prüfung, dafs es weder Kieselsäure, Sulphate, Wolframverbindungen, noch kohlensaure Alkalien enthielt, Substanzen, die leicht gegenwärtig sein konnten. Das gereinigte Salz wurde äufserst sorgfältig getrocknet, bis sein Gewicht konstant war. Es wurde in diesem wasserfreien Zustande in reinen Abwägeflaschen aufbewahrt, welche in Exsiccatoren untergebracht wurden, um Staub und Feuchtigkeit auszuschliessen. Das spezifische Gewicht des wasserfreien Salzes wurde bestimmt und Alkohol zu diesem Zwecke verwandt. Der gefundene Wert betrug 6.9780. Die von uns benutzte Wage war nach der Konstruktion SARTORIUS gemacht, und sagen wir hiermit Herrn Dr. JOHN MARSHALL, Dekan des medizinischen Departements, unseren Dank für die Bereitwilligkeit, mit welcher er uns dieses ausgezeichnete Instrument zur Verfügung stellte. Die Gewichte aus Messing und Platin waren von WESTPHAL gemacht und vorher sorgfältig adjustiert.

Tarierte Porzellanschiffchen wurden verwandt, um das wasserfreie, molybdänsaure Natron darin unterzubringen, und letzteres wurde dann in böhmischen Glasröhren der Einwirkung von reinem und trockenem Salzsäuregas ausgesetzt. Dieses wurde aus Kochzalz und reiner Schwefelsäure hergestellt. Das entwickelte Gas wurde zuerst durch eine mit feuchtem Chlorsilber halb gefüllte U-förmige Röhre geleitet, passierte dann zwei Schwefelsäure enthaltende Flaschen, sodann einen Turm, gefüllt mit trockenem Chlorcalcium, und schliefslich reine Baumwolle, worauf es in die Verbrennungsröhre eingelassen wurde, wo es mit dem molybdänsauren Natron in Berührung kam. Letzteres wurde einer sehr gelinden Hitze ausgesetzt und diese allmählich auf 150 bis 200° C. gesteigert; — ein höherer Temperaturgrad wurde nicht zugelassen. Das verflüchtigte MoO_3 2HCl wurde in Wasser aufgefangen. Die das rückständige Chlornatrium enthaltenden Schiffchen wurden in einem langsamen Strome von Salzsäuregas allmählich abgekühlt, dann unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und die Dämpfe wiederholt abgezogen. Nachdem die Schiffchen eine Stunde lang gestanden hatten, wurden sie gewogen. Eine zweite Gewichtsbestimmung der Schiffchen wurde vorgenommen, nachdem dieselben

25—30 ccm Ammonsulfidlösung[1] hinzusetzten, nun aufkochten und zum Schlufs die Fällung wieder mit verdünnter Salzsäure mäfsig ansäuerten und von neuem kochten, liefsen sich die ungelöst zurückbleibenden Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe vollkommen klar abfiltrieren und auswaschen. Das erhaltene Filtrat wurde weiterhin gekocht und durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure gleichzeitig oxydiert, mit Ammoniak heifs gefällt, der entstandene Niederschlag abfiltriert (auf 3—5 Filter verteilt), ohne Saugen mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet, im Porzellantiegel bei gelinder Glühtemperatur verascht (zusammen mit den Filtern), sodann fein gepulvert und mit reinem Natron (der 20- bis 25fachen Menge) im Silbertiegel geschmolzen, zuerst bei mäfsiger und zum Schlufs bei gesteigerter Hitze. Auf diese Weise entfernten wir die durchschnittlich geringen Mengen beigemischter Thonerde. Die erkaltete Natronschmelze lösten wir in warmem Wasser auf, verdünnten darauf stark mit Wasser, erwärmten noch mehrere Minuten zum Absitzenlassen der ungelösten Oxyde auf dem Wasserbade, filtrierten und wuschen dieselben mit heifsem Wasser aus. Die restierenden Oxyde werden nunmehr bei 100° getrocknet, im Porzellantiegel schwach geglüht, sehr fein gepulvert und im Wasserstoffstrome reduziert. Ursprünglich war das vorliegende Gemisch rötlichbraun gefärbt; bei der Reduktion nimmt es aber eine schwarze Farbe an, weil ziemlich viel Eisen zugegen ist. Die Reduktion führt man zweckmäfsig in dem von dem einen von uns und W. Remmler konstruierten Sulfurierungsapparate aus (*Ber. deutsch. chem. Ges.* XXVI, 1423). Bei der Reduktion erwies es sich als nötig, anhaltend genug und nicht zu schwach zu glühen, um sicher alles Eisen vom Thorium zu trennen, denn bei Anwendung zu geringer Hitzegrade bleibt etwas Eisen bei dem Thorium zurück. Nach vollendeter Reduktion läfst man im Wasserstoffstrome erkalten, worauf man den schwarzen Glührückstand aus dem Reduktionsapparate direkt in verdünnte, einige Tropfen Salpetersäure enthaltende Salzsäure (1 : 3) schüttet und danach auf dem Wasserbade hinreichend lange erwärmt. Nimmt man verdünntere Salzsäure, als die angegebene, so gelangt etwas Thorerde infolge feinerer Zerteilungen in das Filtrat. Aufser dem Eisen gehen bei dieser Salzsäurebehandlung die in dem Gemische gleichzeitig vorhandenen Ceriterden in Lösung. Die ungelöst zurückbleibende Thorerde war noch

[1] Das Gesagte bezieht sich stets auf 5—6 g Orangit oder Thorit; gröfsere Mengen des Minerals auf einmal in Arbeit zu nehmen, ist nicht empfehlenswert.

Mitteilungen über Thorium-Verbindungen.

Vorläufige Mitteilung.

Von

P. Jannasch, James Locke und Joseph Lesinsky.

1. Darstellung von Thorium-Oxalat.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Thorium-Verbindungen dienten uns Krystalle und gröbere Bruchstücke des Orangits und Thorits von Brevig und Arendal.

Die Methoden, welche gewöhnlich in der Litteratur angegeben sind, um aus obigen seltenen Mineralien reine Thorerde zu erhalten, fanden wir wenig zuverlässig für die sichere Darstellung wirklich reiner Verbindungen und deshalb auch weniger geeignet für deren Darstellung in etwas gröfserem Mafsstabe. Unsere erste Aufgabe mufste es also sein, eine für die absolute Reinheit der Präparate Bürgschaft gewährende Darstellungsmethode auszuarbeiten. Nach zahlreichen Versuchen in dieser Richtung geben wir gegenwärtig dem folgenden Verfahren vor allen anderen den Vorzug.

Der fein gepulverte Orangit oder Thorit wird zunächst unter gutem Umrühren mit konzentrierter Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure behandelt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, eine Operation, welche zur Erreichung einer recht vollständigen Aufschliefsung des Minerals 3—4 mal zu wiederholen ist. Die rückständige Masse trocknet man eine halbe Stunde bei 110°, befeuchtet dieselbe sodann mit wenig konzentrierter Salzsäure, fügt eine hinreichende Menge Wasser hinzu, erwärmt sie noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und filtriert schliefslich von der abgeschiedenen Kieselsäure ab. Die ersten Unbequemlichkeiten bereitete uns die nunmehr vorzunehmende Schwefelwasserstoff-Fällung des salzsauren Filtrats zur Entfernung kleiner Mengen von Zinn und Blei, welches Sulfidgemisch trotz mehrfacher Abänderung in der Ausfällungsart regelmäfsig trübe durchfiltrierte. Als wir aber das salzsaure Kieselsäurefiltrat mit verdünntem Ammoniak schwach alkalisch machten, wobei eine dicke klumpige Masse entsteht, hierauf

2. Darstellung des Thoriumbromids.

Das von uns gewonnene reine Thoriumoxalat wurde fein gepulvert, durch Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale vollständig zersetzt und darauf in viel kaltem Wasser gelöst, wobei mitunter die Lösung durch geringe, in der Flüssigkeit suspendierte Kohlepartikelchen dunkel erscheint. Diese Lösung filtriert man, kocht und fällt nun das Thorium als Hydroxyd mit überschüssigem Ammoniak. Ist der erhaltene Niederschlag noch bräunlich gefärbt, so löst man denselben wiederum in verdünnter heifser Schwefelsäure (auf dem Trichter), verdünnt mit viel Wasser und fällt die kochende Lösung von neuem mit Ammoniak. Durch entsprechende Wiederholungen der ganzen Operation gelangt man am Ende zu einem tadellos weifsen Präparat. Dieses Hydroxyd wird jetzt vollkommen mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis aufgefangene Proben des Filtrats beim Verdampfen keine Rückstände mehr liefern und auf Baryumchlorid nicht mehr reagieren; um diesen Punkt der Reinheit zu erreichen, bedarf es wenigstens eines 40- bis 50maligen Auswaschens. Ein solches reines Hydroxyd wurde nun in aus chlorfreiem Brom bereiteter und mehrmals destillierter Bromwasserstoffsäure unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses gelöst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedickt, der Rückstand von neuem in Wasser aufgenommen und die klare konzentrierte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Auf diese Weise erhielten wir vollkommene und schöne Krystallisationen von Prismen oder feineren Nadeln. Die Lösungen krystallisieren bis auf den letzten Tropfen und liefern keinerlei amorphe Produkte oder gummiartige Massen, in welchen Formen frühere Forscher das Thoriumbromid beobachteten. Das krystallisierte Thoriumbromid ist absolut löslich in Wasser und zerfliefst rasch beim Liegen an der feuchten Luft; es ist schwach rötlich gefärbt. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich die Verbindung unter Ausstofsung von Bromwasserstoffsäure. Wir haben eine zuerst im Vacuum über Schwefelsäure ausgeschiedene und schliefslich im Chlorcalcium-Exsiccator vollkommen getrocknete Krystallisation analysiert. Die aus zwei vollständigen Analysen erzielten Resultate führen annähernd zu der Formel $ThBr_4 + 10H_2O$. Wir kommen aber erst später näher auf diese Bestimmungen zurück, da wir zu denselben kein durch Umkrystallisierung gereinigtes Präparat zu nehmen in der Lage uns befanden, was bei den uns vorläufig zur Verfügung stehenden kleineren Mengen im Sommer nicht wohl möglich war. Wir beabsichtigen daher, da

gelblich gefärbt und setzte sich schnell in der Flüssigkeit zu Boden. Sie wurde abfiltriert und mit der verdünnten Salzsäure 1 : 3 ausgewaschen. Nur mit Wasser behandelt, löst sich diese Verbindung unter Bildung einer rötlichgelb opalisierenden Flüssigkeit vollständig auf.[1] Der so gewonnene, unlösliche, noch salzsaure Rückstand wurde nun getrocknet, geglüht, sehr fein gepulvert und in 2—3 Portionen mit der zehnfachen Menge Natriumhydrosulfat[2] im Platintiegel genügend lange geschmolzen, die weifse, erkaltete Schmelze genügend gepulvert, in 250 ccm kaltem Wasser gelöst, bis zum Kochen erwärmt und schliefslich mit einer konzentrierten heifsen Lösung von Ammonoxalat in gröfserem Überschufs versetzt.[3] Zuerst fällt ein dicker Niederschlag aus, welcher durch das überschüssige Reagens leicht wieder in Lösung geht. Ein etwa hier ungelöst verbleibender körniger Niederschlag besteht aus Ceriterde-Oxalaten, welche noch in Spuren vorhanden sein können, wovon dann nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert wird.[4] Das klare Filtrat wurde nun in der Kochhitze mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich ein völlig rein weifser, beim Erwärmen auf dem Wasserbade schnell zu Boden sinkender Niederschlag bildet. Das so gewonnene Thoriumoxalat läuft beim Filtrieren etwas trübe durch das Filter. Am besten fällt man die kochende Lösung mit ebenfalls kochender konzentrierter Salzsäure und erwärmt schliefslich noch zwei Stunden auf dem Wasserbade. Jetzt läfst sich das Oxalat recht gut abfiltrieren und auswaschen, allein ganz geringe Teilchen gehen bei jedem Waschen immerhin noch durch die Filterporen. Nach dem vollständigen Auswaschen trocknet man den Niederschlag bei 100°. Dieses Oxalat erwies sich uns als sehr rein. Es besafs schneeweifse Farbe und lieferte beim Glühen eine ungefärbte Thorerde. Wir haben nach obiger Methode 45 g Thoriumoxalat dargestellt; 5—6 g Orangit oder Thorit lieferten durchschnittlich die gleiche Menge an Thorium-Oxalat.

---

[1] Cfr. CLEVE in *Bull. soc. chim.* [2] XXI, 116.

[2] Die Anwendung von Kaliumhydrosulfat ist hier ausgeschlossen infolge der Schwerlöslichkeit des entstehenden Thorium-Kalium-Sulfats. Gegenüber ersterer Schmelze besitzt die Natriumhydrosulfat-Schmelze überhaupt die grofsen Vorzüge ihrer schnellen Löslichkeit in kaltem Wasser.

[3] Cfr. BUNSENS Methode zur Gewinnung von Thorerde in GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, II. Abt., 1033 (*Pogg. Ann.* 155, 375).

[4] Beim Glühen auf dem Platinblech hinterläfst dieser Niederschlag ein dunkelbraunrotes Pulver, welches von Salzsäure leicht aufgelöst wird, indem sich die Flüssigkeit dabei vorübergehend intensiv rothgelb färbt.

2. Darstellung des Thoriumbromids.

Das von uns gewonnene reine Thoriumoxalat wurde fein gepulvert, durch Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale vollständig zersetzt und darauf in viel kaltem Wasser gelöst, wobei mitunter die Lösung durch geringe, in der Flüssigkeit suspendierte Kohlepartikelchen dunkel erscheint. Diese Lösung filtriert man, kocht und fällt nun das Thorium als Hydroxyd mit überschüssigem Ammoniak. Ist der erhaltene Niederschlag noch bräunlich gefärbt, so löst man denselben wiederum in verdünnter heifser Schwefelsäure (auf dem Trichter), verdünnt mit viel Wasser und fällt die kochende Lösung von neuem mit Ammoniak. Durch entsprechende Wiederholungen der ganzen Operation gelangt man am Ende zu einem tadellos weifsen Präparat. Dieses Hydroxyd wird jetzt vollkommen mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis aufgefangene Proben des Filtrats beim Verdampfen keine Rückstände mehr liefern und auf Baryumchlorid nicht mehr reagieren; um diesen Punkt der Reinheit zu erreichen, bedarf es wenigstens eines 40- bis 50maligen Auswaschens. Ein solches reines Hydroxyd wurde nun in aus chlorfreiem Brom bereiteter und mehrmals destillierter Bromwasserstoffsäure unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses gelöst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedickt, der Rückstand von neuem in Wasser aufgenommen und die klare konzentrierte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Auf diese Weise erhielten wir vollkommene und schöne Krystallisationen von Prismen oder feineren Nadeln. Die Lösungen krystallisieren bis auf den letzten Tropfen und liefern keinerlei amorphe Produkte oder gummiartige Massen, in welchen Formen frühere Forscher das Thoriumbromid beobachteten. Das krystallisierte Thoriumbromid ist absolut löslich in Wasser und zerfliefst rasch beim Liegen an der feuchten Luft; es ist schwach rötlich gefärbt. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich die Verbindung unter Ausstofsung von Bromwasserstoffsäure. Wir haben eine zuerst im Vacuum über Schwefelsäure ausgeschiedene und schliefslich im Chlorcalcium-Exsiccator vollkommen getrocknete Krystallisation analysiert. Die aus zwei vollständigen Analysen erzielten Resultate führen annähernd zu der Formel $ThBr_4 + 10H_2O$. Wir kommen aber erst später näher auf diese Bestimmungen zurück, da wir zu denselben kein durch Umkrystallisierung gereinigtes Präparat zu nehmen in der Lage uns befanden, was bei den uns vorläufig zur Verfügung stehenden kleineren Mengen im Sommer nicht wohl möglich war. Wir beabsichtigen daher, das

Thoriumbromid in noch gröfserem Mafsstabe darzustellen, und hoffen, unter Zuhilfenahme günstiger Winterkälte unseren Zweck alsdann besser zu erreichen.

Das aus Thoriumhydroxyd und reinster Jodwasserstoffsäure von uns hergestellte Thoriumjodid krystallisiert noch besser als das Bromid, entweder in isolierten gröfseren Prismen oder in langstrahligen Massen; es ist aber noch löslicher und zerfliefslicher, als das Bromid, so dafs wir vorläufig ebenfalls auf eine genaue Analyse der Verbindung verzichten mufsten. Beim Erhitzen zersetzt sich das Jodid leicht unter Verlust von Jodwasserstoffsäure.

Unsere Arbeiten über Derivate des Thoriums werden fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Oktober 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1893.

---

durch Vermischen einer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.3973[1] mit flüssigem Stickstoffperoxyd hergestellt. Sie war grün gefärbt, besafs das spezifische Gewicht 1.40594, enthielt 61.85% HNO_3 und 4.07% als N_2O_4 berechneter, niederer Oxydationsstufen des Stickstoffes.

Die mutmafsliche Zusammensetzung derselben, gestützt auf die l. c. begründete Theorie, wäre: Salpetersäure + Wasser + N_2O_3 + N_2O_4. Diese Lösung wurde auf folgende Weise untersucht. Ein absolut reiner Kohlensäurestrom (auch vom Sauerstoff befreit) passierte bei gewöhnlicher Temperatur die gefärbte Säure, trat von hier, mit Stickoxyden belastet, in eine mit Bimsteinstücken ausgefüllte, ½ m lange Röhre, sodann in drei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und schliefslich in eine mit angesäuerter ½ normal Chamäleon gefüllte Zehnkugelabsorptionsröhre. Die durch den Kohlensäurestrom entführten Gase konnten aus Stickoxyden und Salpetersäuredämpfen bestehen. Beim Hineintreten der Gase in die Schwefelsäure findet dann folgendes statt: NO_2 wird absorbiert unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure; Stickoxyd, wenn NO_2 zugegen ist, wird absorbiert, indem es mit NO_2 und SO_4H_2 Nitrosylschwefelsäure liefert. N_2O_3 giebt ebenfalls Nitrosylschwefelsäure. Ist ein Überschufs an Stickoxyd vorhanden, so mufs die Analyse der erhaltenen Nitrosen das Verhältnis des Gesamtstickstoffes zum Salpetrigsäurestickstoff zu gleich 1 ermitteln, und das vorgelegte Kaliumpermanganat mufs Anzeichen einer Reduktion zeigen. Ist Stickoxyd nicht in solcher Menge vorhanden, dafs es sämtliche Untersalpetersäure in Nitrosylschwefelsäure verwandeln kann, so wird das erwähnte Verhältnis der beiden Stickstoffzahlen gröfser als 1 sein. Die Analyse der gebildeten Nitrose giebt also ein qualitatives Bild über die Zusammensetzung der gefärbten Säure nur in dem Falle, wenn kein überschüssiges NO[2] nachgewiesen wurde und im Falle das oben genannte Verhältnis gröfser als 1 ist.

Die Untersuchung lehrte nun, dafs thatsächlich das Kaliumpermanganat (nach der bekannten Methode untersucht) keine Reduktion zu erleiden hatte, und dafs das Verhältnis des Gesamt- zum Salpetersäurestickstoff der gebildeten Nitrose gleich 1.324 war. Letztere Zahl enthält bereits eine Korrektur, die sich auf die Flüchtigkeit

[1] L. c. irrtümlich angegeben 1.3146.

[2] Das Stickoxyd rührt von der spontanen Zusetzung der salpetrigen Säure (HNO_2) her.

Charakter des Wassers eingebüfst, sie wären mit der Salpetersäure chemisch verbunden und dadurch verhindert, mit dem zugesetzten Stickstoffperoxyd zu reagieren. Zweitens könnte der Grund für die obige Erscheinung darin gesucht werden, dafs Stickstoffperoxyd mit der Salpetersäure in chemische Aktion tritt und dadurch von den zersetzenden Einflüssen des Wassers geschützt wird. Letztere Hypothese wurde als die zutreffende anerkannt,[1] weil bis jetzt nicht bewiesen wurde, dafs überhaupt Hydrate der Salpetersäure existieren, weil die elektrolytische Dissoziationstheorie von Tag zu Tag an Bedeutung und Wahrscheinlichkeit gewinnt, und schliefslich, weil zwei vollständig verschiedene physikalische Methoden die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese erbracht haben.[1]

Unterdessen haben sich auch andere Chemiker mit ähnlichen Fragen beschäftigt. So hat Montemartini[3] eine Grenze für die Existenzfähigkeit des Stickstoffperoxyds in verdünnter Salpetersäure zu bestimmen gesucht und ermittelte sie zu 30 % HNO_3. Mithin wird behauptet, dafs eine Säure, welche 70 % Wasser enthält, auf das Stickstoffperoxyd nicht zersetzend im Sinne der Bildung von salpetriger Säure wirken kann, und dafs salpetrige Säure in Säuren, welche über 30 % HNO_3 enthalten, ausschliefslich im Sinne der Gleichung:

$$HNO_2 + HNO_3 = 2NO_2 + H_2O$$

zersetzt wird.

Dieses Ergebnis war äufserst auffallend. Wäre es richtig, so käme der vermuteten Verbindung zwischen N_2O_4 und HNO_3 eine erstaunliche Beständigkeit zu. Indessen nach einiger Überlegung zeigte es sich sofort, dafs das Ergebnis des Montemartinischen Versuches vollkommen illusorisch war,[4] da die von ihm angewandte Untersuchungsmethode auf einer falschen Voraussetzung basierte. Näher auf diese Angelegenheit hier nochmals einzugehen, ist nicht unsere Absicht, wir wollen vielmehr durch direkte Versuche zeigen, dafs sogar Säuren, die über 60 % Salpetersäure enthalten, salpetrige Säuren neben Untersalpetersäure enthalten können.

Wir bedienten uns einer Säure, welche von Lunge und Marchlewski[4] zum Studium des Einflusses der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure benutzt wurde. Dieselbe wurde

---

[1] L. c. 377. —

[3] *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, I, 63—67.

[4] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, Heft 11. —

durch Vermischen einer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.3973[1] mit flüssigem Stickstoffperoxyd hergestellt. Sie war grün gefärbt, besafs das spezifische Gewicht 1.40594, enthielt 61.85% HNO_3 und 4.07% als N_2O_4 berechneter, niederer Oxydationsstufen des Stickstoffes.

Die mutmafsliche Zusammensetzung derselben, gestützt auf die l. c. begründete Theorie, wäre: Salpetersäure + Wasser + N_2O_3 + N_2O_4. Diese Lösung wurde auf folgende Weise untersucht. Ein absolut reiner Kohlensäurestrom (auch vom Sauerstoff befreit) passierte bei gewöhnlicher Temperatur die gefärbte Säure, trat von hier, mit Stickoxyden belastet, in eine mit Bimsteinstücken ausgefüllte, ½ m lange Röhre, sodann in drei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und schliefslich in eine mit angesäuerter ½ normal Chamäleon gefüllte Zehnkugelabsorptionsröhre. Die durch den Kohlensäurestrom entführten Gase konnten aus Stickoxyden und Salpetersäuredämpfen bestehen. Beim Hineintreten der Gase in die Schwefelsäure findet dann folgendes statt: NO_2 wird absorbiert unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure; Stickoxyd, wenn NO_2 zugegen ist, wird absorbiert, indem es mit NO_2 und SO_4H_2 Nitrosylschwefelsäure liefert. N_2O_3 giebt ebenfalls Nitrosylschwefelsäure. Ist ein Überschufs an Stickoxyd vorhanden, so mufs die Analyse der erhaltenen Nitrosen das Verhältnis des Gesamtstickstoffes zum Salpetrigsäurestickstoff zu gleich 1 ermitteln, und das vorgelegte Kaliumpermanganat mufs Anzeichen einer Reduktion zeigen. Ist Stickoxyd nicht in solcher Menge vorhanden, dafs es sämtliche Untersalpetersäure in Nitrosylschwefelsäure verwandeln kann, so wird das erwähnte Verhältnis der beiden Stickstoffzahlen gröfser als 1 sein. Die Analyse der gebildeten Nitrose giebt also ein qualitatives Bild über die Zusammensetzung der gefärbten Säure **nur in dem Falle**, wenn kein überschüssiges NO[2] nachgewiesen wurde und im Falle das oben genannte Verhältnis gröfser als 1 ist.

Die Untersuchung lehrte nun, dafs thatsächlich das Kaliumpermanganat (nach der bekannten Methode untersucht) keine Reduktion zu erleiden hatte, und dafs das Verhältnis des Gesamt- zum Salpetersäurestickstoff der gebildeten Nitrose gleich 1.324 war. Letztere Zahl enthält bereits eine Korrektur, die sich auf die Flüchtigkeit

[1] L. c irrtümlich angegeben 1.3146.

[2] Das Stickoxyd rührt von der spontanen Zusetzung der salpetrigen Säure (HNO_2) her.

der Salpetersäure bezieht und die in identischen Versuchsbedingungen durch Anwendung der ursprünglichen, nicht gefärbten Salpetersäure ermittelt wurde.[1]

Das Ergebnis des Versuches ist unzweideutig; die grüne Säure der eben erwähnten Konzentration enthält neben Untersalpetersäure auch salpetrige Säure; enthielte sie nur N_2O_4 neben HNO_3 und H_2O, so müfste das Stickstoffverhältnis gleich 2 sein. Wir haben übrigens obiges Ergebnis dadurch erhärtet, dafs wir die aus der gefärbten Säure austretenden Gase nicht sogleich in die mit Schwefelsäure angefüllten Flaschen eintreten liefsen, sondern zuvor in einem 2-Liter-Kolben der Einwirkung eines Luftstromes aussetzten und dann erst die Absorptionsapparate passieren liefsen. Dadurch wurde es ermöglicht, dafs das Stickoxyd, herrührend von der spontanen Zersetzung der salpetrigen Säure (HNO_2), sowie auch dasjenige, welches bei der teilweisen Dissoziation des Stickstofftrioxyds entsteht, oxydiert wurde. Die Analyse der Nitrosen konnte und mufste jetzt erst ein Stickstoffverhältnis, welches sich an die Zahl 2 nähert, erweisen. In der That fanden wir das genannte Verhältnis gleich 1.882; dafs es nicht $= 2$ war, erklärt sich entweder dadurch, dafs die Mischung der Gase mit der Luft eine ungenügende war, oder dafs ein Teil des Stickstofftrioxyds nicht dissoziiert in den Gasen vorlag.

Damit wäre, wie wir glauben, zur Genüge dargethan, dafs eine 30%ige Salpetersäure durchaus nicht als Grenze angesehen werden kann, unterhalb welcher die Spaltung der salpetrigen Säure nach der Gleichung:

$$2HNO_2 = 2NO + HNO_2 + H_2O$$

und oberhalb welcher diese Spaltung gemäfs der Gleichung:

$$HNO_2 + HNO_3 = 2NO_2 + H_2O$$

verläuft. Das Verhalten der salpetrigen Säure zur Salpetersäure ist durchaus nicht durch Feststellung einer einzigen Grenze zu charakterisieren. Es existieren Säuren, die neben N_2O_3 auch NO_2 enthalten; man hat nicht mit 2 typischen Gleichgewichtszuständen zu rechnen, sondern mit 3, zwischen welchen eine Unmenge von Zwischenstadien anzunehmen ist. Der Übergang des einen Stadiums in das andere ist ganz kontinuierlich; rapide Sprünge giebt es auch in diesem Gebiete der Gleichgewichtszustände nicht. Das Wasser, abgesehen von den thermischen Einflüssen, spielt hier eine analoge Rolle, wie der Druck bei Dissoziationserscheinungen mit der einen

---

[1] Vergl. *Zeitschr. anorg. Chem* **1**, 376.

Kupfers von Professor THEODORE W. RICHARDS. Diese Arbeit ist in extenso in Deutschland in der Zeitschrift für anorganische Chemie, Band 1 (1892) abgedruckt worden, und die Ergebnisse sind als thatsächlich endgültige von OSTWALD,[1] der als Autorität über Atomgewichte angesehen wird, angenommen worden. Ich will gerne hinzufügen, dafs ich die höchste Achtung vor der analytischen Geschicklichkeit des Herrn RICHARDS habe, der dieser Arbeit vier Jahre seiner Zeit in dem am besten für wissenschaftliche Chemie eingerichteten Laboratorium Amerikas geopfert hat.

Wenn ich dennoch gezwungen bin, zu erklären, dafs die Ergebnisse des Herrn RICHARDS ohne bleibenden Wert für die exakte Chemie sind, da sie um fast ein fünftel Prozent fehlerhaft; dafs ferner die ganze Untersuchung eigentlich überflüssig war, da eine ebenso annähernde Bestimmung schon bekannt war, ehe diese Arbeit veröffentlicht wurde; und dafs endlich die einzigen beiden wirklich zuverlässigen Zahlenwerte, welche seine mühevolle Untersuchung ergaben, von ihm als solche nicht erkannt, sondern mit vieler Arbeit und einem grofsen Aufwand von chemischem Scharfsinn von ihm selbst aus seiner Arbeit entfernt wurden; wenn ich gezwungen bin, diese Erklärungen zu geben, so werde ich ebenso ausdrücklich darauf bestehen, dafs diese Fehler nicht dem ausgezeichneten Chemiker persönlich zur Last zu legen sind, sondern der Schule, der er angehört.

Um den Umfang dieses Aufsatzes möglichst zu beschränken, wird es nötig sein, erst das Atomgewicht des Kupfers direkt zu bestimmen; danach können wir den kritischen Teil sehr kurz halten.

Das elektrolytische Verhältnis 2Ag : Cu ist 3.402, wenn wir vorläufig 63.5 als Atomgewicht des Kupfers annehmen und Ag = 108 als Normalwert setzen. Für 63 und 64 wäre das obige Verhältnis 3.375 und 3.438.

Nun haben die Bestimmungen von SHAW (1886) 3.400 ergeben; Lord RAYLEIGH fand 3.404 bis 3.408 und GRAY 3.401. Diese Werte sind fast identisch mit dem obigen für Cu = 63.5; dies ist daher annähernd der gesuchte Wert. Es erübrigt noch, die kleine Abweichung zu bestimmen, welche das wahre Atomgewicht von diesem Näherungswerte unterscheidet, oder zu beweisen, dafs diese Abweichung Null ist.[2]

RICHARDS giebt Cu = 63.61 als den Mittelwert seiner sämtlichen elf Reihen, Sauerstoff zu 16 angenommen. Dieser Mittelwert wird

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 383; (1892). — [2] *Compt. rend.* **116**, 697; (1893).

Die Bestimmung des wirklichen Atomgewichtes des Kupfers.

Von

Dr. Gustavus Hinrichs.

Die exakte Chemie befindet sich meiner Ansicht nach gegenwärtig in einem eigentümlichen Zustande, namentlich derjenige Teil derselben, welcher sich mit der Bestimmung der Atomgewichte der chemischen Elemente befafst. Bei oberflächlicher Betrachtung scheint diese Richtung sich in einem sehr blühenden Zustande zu befinden; die Zahl der Bestimmungen war nie gröfser, der Raum, welcher diesem Zweige in chemischen Zeitschriften angewiesen wird, war nie umfangreicher, und die Ergebnisse werden mit erstaunlicher Genauigkeit angegeben und oft durch Rechnungsmethoden erlangt, die man früher fast nur in der Astronomie antraf.

Unter solchen Verhältnissen ist es aufserordentlich unangenehm, auf eine Reihe von Thatsachen hinweisen zu müssen, welche beweisen, dafs dieser glänzende Zustand zum Teil auf Täuschung beruht; auch mag es schwierig sein, für diese Thatsachen Gehör zu finden. Es werden die Arbeiten von Stas allgemein in ruhmvoller Weise anerkannt, und doch ist hierbei meiner Ansicht nach in bestimmten Fällen mathematische und chemische Kritik vernachlässigt.

Wie sehr auch manche Chemiker der Gegenwart sich sträuben, die Arbeit ihres Meisters mit kritischem Blicke zu betrachten, so darf ich doch vielleicht darauf rechnen, dafs sie wenigstens die Arbeit eines Schülers von Stas mit mir kritisch untersuchen werden. Damit diese Untersuchung dem jetzigen chemischen Publikum möglichst nahe liege, wählen wir eine bekannte Arbeit, welche kürzlich von einem amerikanischen Chemiker nach den allgemeinen Methoden von Stas ausgeführt ist — mit der einzigen Ausnahme, dafs er eine der berühmtesten und verderblichsten Eigentümlichkeiten des Stasschen Verfahrens — das Arbeiten mit grofsen Mengen — nicht befolgt hat.

Auf dem so begrenzten Felde kann gewifs keine angemessenere Wahl getroffen werden, als die Bestimmung des Atomgewichtes des

wenn die Ungewifsheit der Mittelwerte die Hälfte des Gesamtwertes beträgt. Mit anderen Worten: die Arbeit RICHARDS hat das Atomgewicht nicht auf 63.6 festgestellt.

Eine sorgfältige Durchmusterung der Methoden, welche von RICHARDS angewandt wurden, zwingt mich, noch vier von ihm selbst nicht verworfene Reihen beiseite zu setzen, weil die angewandten Methoden keine exakten Resultate geben können. Von den elf Methoden bleibt also nur eine einzige: die Elektrolyse und die Dissoziation des blauen Vitriols. Von solchen Bestimmungen hat RICHARDS drei vorzügliche Reihen ausgeführt. Seine Ergebnisse, auf 100000 Gewichtseinheiten bezogen, sind in der folgenden Tabelle gegeben:

	I	II	III
Seite der *Zeitschr. anorg. Chem.* 1	162	163	171
Kupfer, gefunden	25455	25450	25448
Wasser, gefunden	35958	36067	36067
Bei der Temperatur C.°	250	360	370

Professor RICHARDS hat auch die Schwefelsäure bestimmt, welche nach der Elektrolyse vorhanden ist; es entspricht dieses den Vorstellungen von STAS. Es wird die berühmte vollständige Analyse verlangt, und die Präzisionsbedingungen werden hierbei aufgeopfert. RICHARDS wendet zu diesem Zwecke eine volumetrische Methode an, gebraucht zwei Indikatoren, reines kohlensaures Natron und erfordert also auch die Kenntnis der wirklichen Atomgewichte des Kohlenstoffes und des Natriums. Solche verwickelten Prozesse müssen in den geschickten Händen eines RICHARDS recht gut untereinander stimmende Resultate ergeben, — aber die gänzliche Unkenntnis der vielen residuellen Fehler machen das Endresultat wertlos für die exakte Chemie.

Eben hier ist es auch, wo Herr RICHARDS sich ganz in dem Labyrinth verliert. Indem er die gefundenen Mengen summiert, bleibt ihm ein Verlust von 5 auf 10000 Gewichtsteile; d. h. auf je 2 g blauen Vitriol ist 1 mg nicht wiedergefunden worden — ein für die exakte Chemie sehr bedeutender Fehler.

Da Herr RICHARDS nicht zu wissen scheint, dafs in der exakten Chemie zur Bestimmung der Atomgewichte volumetrische Methoden überhaupt nicht Platz haben können, glaubt er, seine Schwefelsäurebestimmung sei genau; von der Genauigkeit der Kupferbestimmung ist er mit Recht überzeugt; daher schliefst er, dafs der Fehler in der Bestimmung der Krystallwassers steckt. Er steigert nun die

natürlich von mehreren der benutzten STASschen, meiner Ansicht nach nicht richtigen Atomgewichte beeinflufst; da diese aber in den verschiedenen Reihen nicht dieselben sind, so ist es nicht thunlich, das allgemeine Mittel vom Einflusse dieser Fehler zu befreien. Ein Teil der Abweichungen der verschiedenen Mittel mufs jedoch diesen Fehlern zugeschrieben werden; die Mittel gehen von 63.593 bis 63.641, variieren also um 0.048, wofür wir 0.05 setzen.

Professor RICHARDS verwirft nun zunächst sechs von seinen elf Reihen, und verringert dadurch diese Variation der bleibenden fünf Reihen auf 0.008, wofür wir 0.01 setzen; das in dieser Weise ausgewählte Mittel ist 63.604. Diese Verwerfung der Mehrzahl der Reihen kann doch wohl nur als stillschweigendes Zugeständnis aufgefafst werden, dafs diese Reihen nach Methoden erhalten wurden, welche keine genauen Resultate liefern können. Diese schliefsliche Auswahl der am besten übereinstimmenden Resultate wird von der STASschen Schule der Gegenwart ganz allgemein geübt. VAN DER PLAATS schliefst in dieser Weise ganz nach seinem eigenen Gutdünken vollständige Reihen STASscher Bestimmungen aus.[1] Das gröbste Beispiel dieser Art findet man in der soeben erschienenen Thermodynamik von VAN LAAR. (S. 8) Nachdem er die Ergebnisse der verschiedenen Chemiker angeführt — und er scheint die Versuche von LEDUC und Lord RAYLEIGH als wirkliche Atomgewichtsbestimmungen zu betrachten — sagt er einfach: „Nimmt man den Wert unter a), welcher gewifs zu niedrig, und die Werte unter d) und e), welche gewifs zu hoch sind, aus, so bekommt man als Mittel der Werte unter b) und c) 15.881, somit gerade den MORLEYschen Wert." — Diese Arbeit wird in einer Vorrede von VAN'T HOFF sehr gelobt und ist auch von OSTWALD empfohlen worden. — Die eigentümliche Auswahl, welche RICHARDS unter seinen Bestimmungen trifft, ist also ganz im Geiste jener Schule, und es wäre ungerecht, den einzelnen dafür zu tadeln.

Wir müssen zunächst untersuchen, ob das RICHARDSsche Mittel 63.61 — oder sagen wir lieber 63.6 — das wahre Atomgewicht des Kupfers ist. In dem Falle wäre die Deviation 0.10 von 63.5. Aber die Bestimmungen des Herrn RICHARDS zeigen thatsächlich Mittelwerte, welche um 0.05 differieren, und dies ist genau die Hälfte der Gröfse, die zu bestimmen ist. Kein Mann der Wissenschaft wird behaupten wollen, dafs eine Gröfse genau bestimmt sei,

---

[1] *Ann. Chim.* 7, 512; (1886.)

wenn die Ungewifsheit der Mittelwerte die Hälfte des Gesamtwertes beträgt. Mit anderen Worten: die Arbeit Richards hat das Atomgewicht nicht auf 63.6 festgestellt.

Eine sorgfältige Durchmusterung der Methoden, welche von Richards angewandt wurden, zwingt mich, noch vier von ihm selbst nicht verworfene Reihen beiseite zu setzen, weil die angewandten Methoden keine exakten Resultate geben können. Von den elf Methoden bleibt also nur eine einzige: die Elektrolyse und die Dissoziation des blauen Vitriols. Von solchen Bestimmungen hat Richards drei vorzügliche Reihen ausgeführt. Seine Ergebnisse, auf 100000 Gewichtseinheiten bezogen, sind in der folgenden Tabelle gegeben:

	I	II	III
Seite der *Zeitschr. anorg. Chem.* 1	162	163	171
Kupfer, gefunden	25455	25450	25448
Wasser, gefunden	35958	36067	36067
Bei der Temperatur C.°	250	360	370

Professor Richards hat auch die Schwefelsäure bestimmt, welche nach der Elektrolyse vorhanden ist; es entspricht dieses den Vorstellungen von Stas. Es wird die berühmte vollständige Analyse verlangt, und die Präzisionsbedingungen werden hierbei aufgeopfert. Richards wendet zu diesem Zwecke eine volumetrische Methode an, gebraucht zwei Indikatoren, reines kohlensaures Natron und erfordert also auch die Kenntnis der wirklichen Atomgewichte des Kohlenstoffes und des Natriums. Solche verwickelten Prozesse müssen in den geschickten Händen eines Richards recht gut untereinander stimmende Resultate ergeben, — aber die gänzliche Unkenntnis der vielen residuellen Fehler machen das Endresultat wertlos für die exakte Chemie.

Eben hier ist es auch, wo Herr Richards sich ganz in dem Labyrinth verliert. Indem er die gefundenen Mengen summiert, bleibt ihm ein Verlust von 5 auf 10000 Gewichtsteile; d. h. auf je 2 g blauen Vitriol ist 1 mg nicht wiedergefunden worden — ein für die exakte Chemie sehr bedeutender Fehler.

Da Herr Richards nicht zu wissen scheint, dafs in der exakten Chemie zur Bestimmung der Atomgewichte volumetrische Methoden überhaupt nicht Platz haben können, glaubt er, seine Schwefelsäurebestimmung sei genau; von der Genauigkeit der Kupferbestimmung ist er mit Recht überzeugt; daher schliefst er, dafs der Fehler in der Bestimmung der Krystallwassers steckt. Er steigert nun die

Temperatur bis zur Dissoziation der Säure. Er geht bis zur Rotglut. Dadurch hat er jene Elastizität erlangt, welche STAS in seinem Niederschlage des Silberchlorids benutzte, welche Methode von RICHARDS selbst gebührend verurteilt worden ist in seiner „Bestimmung des Atomgewichtes des Baryums".[1]

Professor RICHARDS ist jedoch ein zu guter Chemiker, um das Unbefriedigende dieses Suchens nach mehr Wasser, als vorhanden ist, nicht zu empfinden. Er giebt zu, dafs sein Beweis nicht sicher ist, meint aber, „es herrscht kein Zweifel über seine grofse Wahrscheinlichkeit". (S. 179.) Diese klassische Phrase der STASschen Schule sollte doch endlich abgethan sein.

Professor RICHARDS fügt hinzu: „Bei einer solchen Frage ist es schwer, zu sehen, wie entscheidendere Resultate hätten herbeigebracht werden können." Er gewahrt es nicht, dafs er die genauesten und bestimmtesten Resultate besafs, ehe er, den Ideen von STAS folgend, auf die Jagd nach mehr Wasser ging. In dieser Weise warf er die einzig bedeutenden Ergebnisse seiner vierjährigen Arbeit fort.

Um diesen Fehler in der bündigsten Weise zu berichtigen, wollen wir die Atomgewichte $H = 1$ und $S = 32$ annehmen, wie wir sie durch unsere Grenzmethode bestimmt haben, und wollen auch $Cu = 63.5$ setzen; die Analyse wird dann bestimmen, wie grofs die Abweichung dieses letzteren Atomgewichtes wirklich ist. Dadurch giebt die Formel $CuSO_4 + 5H_2O$ für 100000 Gewichtsteile blauen Vitriols:

Kupfer = 25451; Wasser = 36072.

Man sieht sogleich, dafs diese berechneten Werte praktisch identisch sind mit den von Professor RICHARDS gefundenen Werten, die oben angegeben wurden. Die Berichtigung, welche die gefundenen Werte benötigen, um die berechneten Werte zu erhalten, sind wiederum für 100000 Gewichtsteile blauen Vitriols:

	I	II	III
Kupfer	— 4	+ 1	+ 3
Wasser bei 360°	—	+ 5	+ 5

Die genaue Übereinstimmung ist merkwürdig; der Fehler der Bestimmungen beträgt nur 1 mg auf 25 g, wenn wir 4 als den Mittelwert obiger Zahlen annehmen. Diese Bestimmungen von RICHARDS stellen sich daher in die Vorderreihe aller Atomgewichtsbestimmungen. Dafs er nicht im stande war, dieses selbst zu sehen, und sich au

[1] *Zeitschr. anorg. Chem.* **8**, 449 u. 450.

Über Cäsium-Kupferchloride.

Von

H. L. WELLS und L. C. DUPEE.[1]

Als Fortsetzung der in unserem Laboratorium ausgeführten Arbeiten über Doppelhalogenide haben wir uns mit den Cäsium-Kupferchloriden beschäftigt, welche bisher noch nicht untersucht worden sind. Das Resultat war die Auffindung von vier neuen Doppelsalzen, welche drei verschiedenen Klassen angehören. Die Schönheit der Krystalle, was Gröfse und Ausbildung anbelangt, sowie die unerwartet prächtigen Farben, die sie zum Teil zeigen, machte die Untersuchung zu einer besonders interessanten. Dafs die wasserfreien Salze gelb und rot gefärbt sind, ist vielleicht nicht besonders bemerkenswert, da ja das wasserfreie Kupferchlorid ebenfalls rotbraun ist; sehr überrascht waren wir jedoch, das wasserhaltige Salz $Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$ braun gefärbt zu finden, entgegen der Erfahrung, dafs krystallwasserhaltige Kupferoxydsalze blau oder grün sind.

Allerdings ist diese Braunfärbung nicht ohne Analogie, denn MEYERHOFFER[2] hat eine granatrote Verbindung der Zusammensetzung $LiCuCl_3 . 2H_2O$ beschrieben, und SABATIERS[3] rotes Salz $H_2CuCl_4 . 5H_2O$ sowie ENGELS[4] granatrote Verbindung $HCuCl_3 . 3H_2O$ machen in dieser Beziehung ebenfalls Ausnahmen. In Verbindung hiermit mufs bemerkt werden, dafs Kupferchlorid mit einem Überschufs von Cäsiumchlorid eine hellgelbe Lösung giebt, wenn dieselbe heifs und konzentriert ist. Bekanntlich zeigen Lösungen von Kupferchlorid in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure dieselbe Gelbfärbung.

Wir geben eine Zusammenstellung der Formeln der zu beschreibenden Salze mit ihren Färbungen:

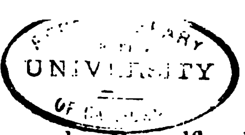
Cs_2CuCl_4,	glänzend gelb,
$Cs_2CuCl_4 . 2H_2O$,	blaugrün,
$Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$,	braun,
$CsCuCl_3$,	granatrot.

Die bisher beschriebenen Kupfer-Doppelhalogenide, welche Alkalimetalle und Ammonium enthalten, gehören zu zwei von den Typen, die wir bei der Untersuchung der Cäsium-Kupferchloride gefunden haben. Wir geben eine Zusammenstellung aller Salze, die

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von RICH. JOS. MEYER.

[2] *Monatsh. f. Chem.* **13**, 716. — [3] *Compt. rend.* **106**, 1724.

[4] *Compt. rend.* **106**, 273.



wir in der Litteratur finden konnten. Vier von den Doppelfluoriden sind erst jüngst von Helmont[1] beschrieben worden, das Lithium-Salz ist oben erwähnt worden, und die anderen Verbindungen finden sich in den üblichen Quellenbüchern.

Typus 2:1	Typus 1:1
$(NH_4)_2CuCl_4.2H_2O$	$NH_4CuCl_3.2H_2O$
$K_2CuCl_4.2H_2O$	$KCuCl_3$
K_2CuF_4	$LiCuCl_3.2H_2O$
$(NH_4)_2CuF_4.2H_2O$	$NH_4CuF_3.2\frac{1}{2}H_2O$
	$KCuF_3$
	$RbCuF_3$

Es ist bemerkenswert, dafs diese Zusammenstellung Salze enthält, welche genau dreien von den Cäsiumverbindungen entsprechen, eine Übereinstimmung, welche besonders deutlich bei der Gruppe der Salze 2:1 mit 2 Mol. Wasser hervortritt.

Das Salz $Cs_3Cu_2Cl_7.2H_2O$ interessiert besonders dadurch, dafs es augenscheinlich das einzige bekannte Doppelhalogenid eines Alkalimetalls mit einem zweiwertigen Metalle ist, welches nach dem Verhältnis 3:2 zusammgesetzt ist.

Die Cäsiumsalze wurden systematisch untersucht, indem man ausging von einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid und hierzu 3 bis 5 g Kupferchlorid auf einmal hinzugab. Nach jeder Zugabe wurde eingedampft und das entstandene Produkt untersucht. Zu gleicher Zeit wurden andere Versuchsreihen angestellt, bei denen man umgekehrt von einer Lösung von 50 g Kupferchlorid ausging und Cäsiumchlorid zugab, im übrigen aber gerade so verfuhr, wie in dem anderen Falle. Dazu kam noch eine ganze Reihe anderer Versuche, bei denen manchmal mit Quantitäten Cäsiumchlorid bis zu 200 g gearbeitet wurde; eine Anzahl von Krystallisationen wurde auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure verschiedener Konzentration vorgenommen, so dafs die Annahme gerechtfertigt erscheint, dafs wir kein Doppelsalz, welches in warmer Lösung oder bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, übersehen haben.

Die Salze waren so gut krystallisiert und in Form und Farbe so charakteristisch, dafs es nicht schwierig war, für die Analyse reine Proben auszusuchen. Bei der Trennung der Krystalle von der Mutterlauge wurden die üblichen Vorsichtsmafsregeln angewandt, die in den Arbeiten aus unserem Laboratorium des öfteren Erwähnung gefunden haben.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 3, 115.

Bei der Analyse der Salze wurden Kupfer und Cäsium in derselben Probe bestimmt, das erstere als Sulfür, das letztere als normales Sulfat. Das Chlor wurde in einer getrennten Probe auf die übliche gewichtsanalytische Methode bestimmt.

Wasserfreies Cäsium-Kupferchlorid 2 : 1, Cs_2CuCl_4.

Dieses Salz bildet prächtige, gelbe, orthorhombische Prismen, welche häufig eine Länge von mehreren Centimetern und eine Dicke von mehreren Millimetern erreichen. Die Krystalle waren häufig an einem Ende festgewachsen und parallel zu einander gruppiert, so dafs sie flache Büschel bildeten. Ihre Bildung ging vor sich, wenn 50 g Cäsiumchlorid mit 5 bis 25 g Kupferchlorid zusammengebracht wurden. Das Salz läfst sich aus Wasser umkrystallisieren, wenn die Lösung so konzentriert genommen wird, dafs sich schon beim Abkühlen Krystalle abscheiden. Aus verdünnteren Lösungen dagegen krystallisieren gewöhnlich ein oder auch beide wasserhaltigen Salze aus.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf verschiedene Proben, welche unter ziemlich abweichenden Bedingungen gewonnen worden waren.

	Gefunden				Berechnet für Cs_2CuCl_4
Cs	—	56.33	56.14	56.18	56.42
Cu	13.52	13.45	13.47	13.48	13.46
Cl	30.07	29.99	30.04	30.03	30.12
		99.77	99.65	99.69	100.00

Wasserhaltiges Cäsium-Kupferchlorid 2 : 1, $Cs_2CuCl_4 . 2H_2O$.

Dieses Salz ist blaugrün gefärbt und giebt, der Luft ausgesetzt, sein Wasser sehr schnell ab, wobei die Farbe in hellgelb umschlägt. Es ist ein gut krystallisiertes, durchsichtiges Salz, dessen Form aber infolge seiner Unbeständigkeit nicht festgestellt werden konnte. Es ist schwer darzustellen, wenigstens bei Sommertemperaturen, wie sie im Verlaufe dieser Untersuchung herrschten, so dafs es nur gelegentlich beobachtet werden konnte.

Die Verbindung bildet sich bei der freiwilligen Verdunstung von Lösungen, welche nahezu die theoretisch erforderlichen Mengen von Cäsium- und Kupferchlorid enthielten.

Eine Probe, welche schnell zwischen Filtrierpapier abgeprefst wurde, ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $Cs_2CuCl_4 . 2H_2O$
Cäsium	51.28	52.40
Kupfer	12.53	12.50
Chlor	—	28.00
Wasser	7.20	7.10

wir in der Litteratur finden konnten. Vier von den Doppelfluoriden sind erst jüngst von HELMONT[1] beschrieben worden, das Lithium-Salz ist oben erwähnt worden, und die anderen Verbindungen finden sich in den üblichen Quellenbüchern.

Typus 2:1	Typus 1:1
$(NH_4)_2CuCl_4 . 2H_2O$	$NH_4CuCl_3 . 2H_2O$
$K_2CuCl_4 . 2H_2O$	$KCuCl_3$
K_2CuF_4	$LiCuCl_3 . 2H_2O$
$(NH_4)_2CuF_4 . 2H_2O$	$NH_4CuF_3 . 2\frac{1}{2}H_2O$
	$KCuF_3$
	$RbCuF_3$

Es ist bemerkenswert, dafs diese Zusammenstellung Salze enthält, welche genau dreien von den Cäsiumverbindungen entsprechen, eine Übereinstimmung, welche besonders deutlich bei der Gruppe der Salze 2 : 1 mit 2 Mol. Wasser hervortritt.

Das Salz $Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$ interessiert besonders dadurch, dafs es augenscheinlich das einzige bekannte Doppelhalogenid eines Alkalimetalls mit einem zweiwertigen Metalle ist, welches nach dem Verhältnis 3 : 2 zusammgesetzt ist.

Die Cäsiumsalze wurden systematisch untersucht, indem man ausging von einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid und hierzu 3 bis 5 g Kupferchlorid auf einmal hinzugab. Nach jeder Zugabe wurde eingedampft und das entstandene Produkt untersucht. Zu gleicher Zeit wurden andere Versuchsreihen angestellt, bei denen man umgekehrt von einer Lösung von 50 g Kupferchlorid ausging und Cäsiumchlorid zugab, im übrigen aber gerade so verfuhr, wie in dem anderen Falle. Dazu kam noch eine ganze Reihe anderer Versuche, bei denen manchmal mit Quantitäten Cäsiumchlorid bis zu 200 g gearbeitet wurde; eine Anzahl von Krystallisationen wurde auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure verschiedener Konzentration vorgenommen, so dafs die Annahme gerechtfertigt erscheint, dafs wir kein Doppelsalz, welches in warmer Lösung oder bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, übersehen haben.

Die Salze waren so gut krystallisiert und in Form und Farbe so charakteristisch, dafs es nicht schwierig war, für die Analyse reine Proben auszusuchen. Bei der Trennung der Krystalle von der Mutterlauge wurden die üblichen Vorsichtsmafsregeln angewandt, die in den Arbeiten aus unserem Laboratorium des öfteren Erwähnung gefunden haben.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 115.

Über Cäsium-Kupferbromide.

Von

H. L. Wells und P. T. Walden.[1]

Wir haben eine systematische Untersuchung der Cäsium-Kupferbromide ausgeführt, bei der wir dieselbe Arbeitsweise einhielten, wie sie in der vorhergehenden Abhandlung bei der Beschreibung der entsprechenden Choride dargelegt worden ist. Obgleich wir mit gröfster Gründlichkeit verfuhren, konnten wir doch nur die zwei Salze Cs_2CuBr_4 und $CsCuBr_3$ darstellen.

Diese Salze entsprechen den beiden, den Kupfer-Doppelhalogeniden gemeinsamen Typen. Die Thatsache, dafs keine wasserhaltigen Salze erhalten werden konnten, war einigermafsen unerwartet in Hinblick auf Remsens[2] Erfahrungen bei gewissen Doppelhalogeniden, sowie in Rücksicht auf die Beobachtungen, die der eine von uns bei Gelegenheit des Studiums der Alkali-Bleihalogenide[3] machte, dafs nämlich die Tendenz, sich mit Wasser zu verbinden, mit dem Atomgewichte des Halogens zu wachsen scheint. Die Thatsache, dafs wasserhaltige Doppelchloride von Cäsium und Kupfer existieren, während entsprechende Bromide nicht erhalten wurden, beweist, dafs die genannte Gesetzmäfsigkeit nicht in allen Fällen zutrifft.

Cäsium-Kupferbromid 2 : 1, Cs_2CuBr_4.

Diese Verbindung bildet undurchsichtige, schwarze Krystalle mit grünlichem Ton; gepulvert ist sie schwarz. In Form und Ausbildung ähnelt sie dem entsprechenden Chlorid und krystallisiert, wie letzteres, orthorhombisch. Gröfsere Prismen, gewöhnlich nicht über 5 bis 10 mm lang, die sich meist gruppenweise parallel angeordnet zeigten, beobachtete man, wenn ein Überschufs von Cäsiumbromid angewandt wurde; stieg dagegen die Menge des Kupferbromids, so erschienen kleine, kurze Krystalle.

Die Verbindung bildet sich bei Anwendung von 50 g Cäsiumbromid und 5 bis 70 g Kupferbromid. Die Bedingungen, unter

---

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von Rich. Jos. Meyer.

[2] *Amer. Chem. Journ.* **14**, 88.

[3] *Diese Zeitschr.* **4**, 131.

Eine andere Probe, welche zu lange der Luft ausgesetzt worden war, gab 6.02 % Wasser; die entwässerte Verbindung gab folgende analytische Resultate:

	Gefunden	Berechnet
Cäsium	56.09	56.42
Kupfer	13.68	13.46

Cäsium-Kupferchlorid 3:2. $Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$.

Diese Verbindung wurde erhalten aus Lösungen, welche annähernd die theoretisch erforderlichen Mengen Cäsium- und Kupferchlorid enthielten. Sie bildet sich meist nur bei gewöhnlicher Temperatur, während, wenn die Lösung warm oder zu konzentriert ist, das eine oder beide wasserfreie Salze sich abscheiden. Das Salz krystallisiert in triklinen Krystallen, welche oft 1 oder 2 cm im Durchmesser haben. Die grofsen Krystalle sind tief braun gefärbt, kleinere Krystalle und Bruchteile erscheinen viel heller, während das Salz im gepulverten Zustande ausgesprochen gelb ist. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, verliert jedoch, längere Zeit der Luft ausgesetzt, seinen Glanz. Bei 100° geht alles Wasser fort. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben getrennter Darstellungen:

	Gefunden			Berechnet für $Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$
Cäsium	—	49.36	48.96	49.23
Kupfer	15.68	15.90	15.74	15.67
Chlor	30.84	29.90	30.69	30.66
Wasser	4.22	4.38	4.38	4.44
		99.54	99.80	100.00

Cäsium-Kupferchlorid 1:1, $CsCuCl_3$.

Die Bildung dieses Salzes vollzieht sich zwischen weiten Grenzen bis zu dem Punkte, wo die Lösung mit Kupferchlorid gesättigt ist. Es kann aus Wasser umkrystallisiert werden und bildet dünne hexagonale Prismen, welche in Pyramiden endigen. Die Farbe der Krystalle ist tief granatrot; dieselben erscheinen, mit Ausnahme der ganz dünnen Prismen, bei auffallendem Lichte schwarz. Die folgenden Analysen beziehen sich auf getrennt dargestellte Produkte:

	Gefunden			Berechnet für $CsCuCl_3$
Cäsium	43.67	—	43.58	43.89
Kupfer	21.16	21.17	21.06	20.96
Chlor	35.25	35.22	35.00	35.15
	100.08		99.64	100.00

Sheffield Scientific School, September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1893.

Über Cäsium-Kupferchlorüre.

Von

H. L. Wells.[1]

Die zu beschreibenden Salze wurden dargestellt durch Erhitzen von Lösungen von Cäsium- und Kupferchlorid mit Kupferdraht und einer genügenden Menge Salzsäure, um die Bildung basischer Salze zu verhindern. War das Kupferchlorid zum gröfsten Teile in Chlorür verwandelt, so wurde zur Krystallisation abgekühlt.

Wenn die Lösung verdünnt war und einen Überschufs von Cäsiumchlorid enthielt, so wurden unter den verschiedensten Bedingungen sehr dünne, weifse Prismen erhalten. Beim Trocknen auf Papier wurden die Krystalle gelblich, waren jedoch, im trockenen Zustande der Luft ausgesetzt, annähernd beständig.

Durch Wasser wurde das Salz zersetzt. Zwei verschiedene Produkte wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für $CsCl.Cu_2Cl_2$
Cäsium	36.93	36.37	36.29
Kupfer	34.33	34.17	34.64
Chlor	28.94	28.87	29.07

Die Resultate zeigen, dafs das Salz der Formel $CsCu_2Cl_3$ entspricht.

Wendet man konzentriertere Lösungen an, ebenfalls mit einem Überschufs von Chlorcäsium, so entstehen dünne, rektanguläre farblose Tafeln, die zuweilen 10 bis 20 mm im Durchmesser erreichen. Die Bedingungen, unter denen sich dieses Salz bildet, liegen zwischen weiten Grenzen, so dafs man mit Leichtigkeit gröfsere Mengen davon gewinnen konnte.

Als die Konzentration der Cäsiumchloridlösungen erhöht wurde, erschien dieselbe Verbindung in der Form von leistenförmigen Krystallen mit spitzen Enden. Wurde dieses Salz in Wasser gelöst, so krystallisierte das Salz $CsCuCl_3$ aus. Während des Trocknens wird die Oberfläche der Krystalle gelb, im trockenen Zustande scheinen sie dagegen

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von Rich. Jos. Meyer.

sehr beständig zu sein. Die beiden ersten Analysen beziehen sich auf verschiedene Darstellungen der rektangulären Tafeln, die dritte auf eine Probe der leistenförmigen Krystalle.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	3 CsCl.Cu_2Cl_2
Cäsium	56.81	56.66	56.84	56.72
Kupfer	17.95	17.89	17.84	18.05
Chlor	25.03	25.08	25.13	25.23.

Offenbar entspricht die Zusammensetzung dieses Salzes der Formel $Cs_3Cu_2Cl_5$.

Aus annähernd oder ganz gesättigten Lösungen von Cäsiumchlorid, welche verhältnismäfsig wenig Kupferchlorür enthalten, scheiden sich beim Abkühlen prismatische Krystalle ab. Dieselben sind ganz blassgelb gefärbt, und ihr Glanz ist weniger strahlend, als bei der vorhergehenden Verbindung. Sie haben einen Durchmesser von 2 bis 3 mm und häufig eine Länge von mehreren Centimetern. Dieses Salz bildet sich unter sehr eng begrenzten Bedingungen und ist aufserordentlich schwer frei von dem vorhergehenden Salze und ganz besonders schwer frei von Cäsiumchlorid zu erhalten. Letzteres krystallisiert nämlich unter den Bedingungen, welche für die Bildung des Doppelsalzes günstig sind, ebenfalls aus. Nach einer grofsen Reihe von Versuchen wurden drei Proben, als für die Analyse geeignet, ausgewählt. Die dritte Analyse bezieht sich auf Krystalle, welche einer nach dem anderen aus der Mutterlauge ausgesucht und dann einzeln zwischen glattem Filtrierpapier getrocknet worden waren. Alle Produkte wurden sorgfältig unter dem Mikroskope geprüft und rein befunden.

	Gefunden:			Berechnet für 6 CsCl.Cu_2Cl_2.2 H_2O
Cäsium	64.77	65.06	64.09	64.10
Kupfer	9.38	9.42	10.04	10.20
Chlor	22.70	22.83	—	22.81
Wasser (Diff.)	(3.15)	(2.69)	(3.14)	2.89.

Die Analysen zeigen, dafs die Zusammensetzung des Salzes der Formel $Cs_3CuCl_4.H_2O$ entspricht.

Wir stellen die bereits früher beschriebenen Cupro-Doppelhalogenide mit den neuen Cäsiumsalzen vergleichsweise zusammen:

Cäsiumsalze.	Früher beschriebene Salze.
CsCl.Cu_2Cl_2	4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2
3CsCl.Cu_2Cl_2	2NH_4J.Cu_2J_2.H_2O
6CsCl.Cu_2Cl_2.2 H_2O.	4KCl.Cu_2Cl_2
	4NH_4Cl.Cu_2Cl_2.

Es ist bemerkenswert, dafs bei den Kalium- und Ammoniumsalzen keine den Cäsiumverbindungen entsprechenden Typen beschrieben sind. Die Formel $4NH_4Cl . 3Cu_2Cl_2$ dürfte in Hinblick auf ihr komplexes Verhältnis, sowie in Rücksicht darauf, dafs sie dem ersten Cäsiumsalz entsprechen würde, wenn sie den vierten Teil Chlorammonium weniger enthielte, nicht über allem Zweifel erhaben sein.

Das Salz $Cs_3Cu_2Cl_5$ verdient Beachtung wegen seiner ziemlich komplexen Formel, und weil es dasselbe Verhältnis von Cäsium zu Kupfer hat, wie das früher erwähnte Kupferoxydsalz $Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$. Da dieses Verhältnis unter den Doppelchloriden der zweiwertigen Metalle einzig dasteht, so darf man wohl eine enge strukturelle Beziehung zwischen den beiden Verbindungen vermuten.

Diese Cäsium-Cuprochloride stehen entschieden nicht im Einklang mit REMSENS Gesetz über die Zusammensetzung von Doppelhaloiden. Zwei von den drei Salzen stehen mit demselben in entschiedenem Widerspruch, während das eine dieser Salze, anstatt auf ein CuCl nicht mehr als ein CsCl zu enthalten, wie es das REMSENsche Gesetz erfordern würde, thatsächlich dreimal soviel Cäsiumchlorid enthält.

Herrn L. C. DUPEE, welcher eine Probe des Salzes $CsCu_2Cl_3$ darstellte und analysierte, gebührt mein bester Dank.

Sheffield Scientific School. New Haven, Conn., September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1893.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

ɐr den Zustand der Materie beim kritischen Punkte, von A. Batelli. (*Ann. Chim. Phys.* [6] (1893) **29**, 400—432.)

Verfasser erhitzt Äther in Einschlufsröhren allmählich im Luftbade und bachtet, dafs der Meniskus bei einer höheren Temperatur verschwindet, als dem schen Punkte entspricht. Die Nebelbildung dagegen tritt bei einer niedrigeren ıperatur ein, und zwar ist dieselbe von der Menge der angewendeten Substanz ıngig. Der kritische Punkt ist nach der Erklärung des Verfassers derjenige, welchem die Kohäsion zwischen den flüssigen Molekeln derartig vermindert dafs sie jeden beliebigen Raum auszufüllen vermögen. *Rosenheim.*

ɹr die Ermittelung der räumlichen Anordnung im Molekül, von E. Nickel. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 275—279.)

nichtelektrolytische Dissoziation in Lösungen, von Mejer Wildermann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1773—1786.)

Verfasser stellt eine allgemeine nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissoziations rie auf, von dem Gedanken ausgehend, dafs in Lösungen stets komplexere ɐküle vorhanden sind, dafs ferner eine Lösung von der anderen sich nur h die Anzahl dieser Molekel unterscheidet, und dafs die höheren nicht disso-ten mit den einfacheren nicht dissoziierten Molekülen in einem Zusammenʒe stehen und miteinander durch die Gasgleichung verbunden sein müssen, ıso wie die nicht dissoziierten Moleküle mit ihren Jonen. *Moraht.*

ɹr Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen, von John Shields. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 167—187.)

Wurde in *diese Zeitschr.* **4**, 467 nach *Phil. Mag.* referiert. *Hofmann.*

Siedepunkte von Salzlösungen, von H. Droop-Richmond. (*The Analyst* **18**, 142—144.)

Die Siedepunktsbestimmungen verschieden konzentrierter Kochsalzlösungen n um etwa 1° höher, als die Bestimmungen von Legrand (*Ann. Chim. Phys.* 5) [2] **59**, 423) aus, jedoch bestätigen auch sie den Satz, dafs der Siedepunkt direkte Funktion des molekularen Prozentgehaltes ist. Die gesättigte Lösung ıält nahezu $NaCl.8H_2O$. *Moraht.*

ɹr den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlornatrium, von Harry C. Jones. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1633—1639.)

Zurückweisung der Kritik Pickerings über Jones frühere Arbeit. (Vergl. ɐ *Zeitschr.* **5**, 237 Ref.) *Moraht.*

Gefrierpunkte von Natriumchloridlösungen, von Spencer Umfreville Pickering. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1977—1979.)

Antwort des Herrn Pickering auf vorstehende Abhandlung und Aufrecht-ɹltung seiner früheren Schlufsfolgerungen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1221.) *Moraht.*

Es ist bemerkenswert, dafs bei den Kalium- und Ammoniumsalzen keine den Cäsiumverbindungen entsprechenden Typen beschrieben sind. Die Formel $4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2$ dürfte in Hinblick auf ihr komplexes Verhältnis, sowie in Rücksicht darauf, dafs sie dem ersten Cäsiumsalz entsprechen würde, wenn sie den vierten Teil Chlorammonium weniger enthielte, nicht über allem Zweifel erhaben sein.

Das Salz $Cs_3Cu_2Cl_5$ verdient Beachtung wegen seiner ziemlich komplexen Formel, und weil es dasselbe Verhältnis von Cäsium zu Kupfer hat, wie das früher erwähnte Kupferoxydsalz $Cs_3Cu_2Cl_7.2H_2O$. Da dieses Verhältnis unter den Doppelchloriden der zweiwertigen Metalle einzig dasteht, so darf man wohl eine enge strukturelle Beziehung zwischen den beiden Verbindungen vermuten.

Diese Cäsium-Cuprochloride stehen entschieden nicht im Einklang mit REMSENS Gesetz über die Zusammensetzung von Doppelhaloiden. Zwei von den drei Salzen stehen mit demselben in entschiedenem Widerspruch, während das eine dieser Salze, anstatt auf ein CuCl nicht mehr als ein CsCl zu enthalten, wie es das REMSENsche Gesetz erfordern würde, thatsächlich dreimal soviel Cäsiumchlorid enthält.

Herrn L. C. DUPEE, welcher eine Probe des Salzes $CsCu_2Cl_3$ darstellte und analysierte, gebührt mein bester Dank.

Sheffield Scientific School. New Haven, Conn., September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1893.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

en Zustand der Materie beim kritischen Punkte, von A. BATELLI. *Ann. Chim. Phys.* [6] (1893) **29**, 400—432.)

fasser erhitzt Äther in Einschlufsröhren allmählich im Luftbade und tet, dafs der Meniskus bei einer höheren Temperatur verschwindet, als dem n Punkte entspricht. Die Nebelbildung dagegen tritt bei einer niedrigeren ıtur ein, und zwar ist dieselbe von der Menge der angewendeten Substanz ;. Der kritische Punkt ist nach der Erklärung des Verfassers derjenige, hem die Kohäsion zwischen den flüssigen Molekeln derartig vermindert sie jeden beliebigen Raum auszufüllen vermögen. *Rosenheim.*

lie Ermittelung der räumlichen Anordnung im Molekül, von :. NICKEL. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 275—279.)

:htelektrolytische Dissoziation in Lösungen, von MEJER WILDERMANN. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1773—1786.)

fasser stellt eine allgemeine nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissoziations auf, von dem Gedanken ausgehend, dafs in Lösungen stets komplexere e vorhanden sind, dafs ferner eine Lösung von der anderen sich nur e Anzahl dieser Molekel unterscheidet, und dafs die höheren nicht disso- mit den einfacheren nicht dissoziierten Molekülen in einem Zusammen- tehen und miteinander durch die Gasgleichung verbunden sein müssen, wie die nicht dissoziierten Moleküle mit ihren Jonen. *Moraht.*

:ydrolyse in wässerigen Salzlösungen, von JOHN SHIELDS. (*Zeitschr. hysik. Chem.* **12**, 167—187.)

rde in *diese Zeitschr.* **4**, 467 nach *Phil. Mag.* referiert. *Hofmann.*

:depunkte von Salzlösungen, von H. DROOP-RICHMOND. (*The Analyst* **8**, 142—144.)

Siedepunktsbestimmungen verschieden konzentrierter Kochsalzlösungen m etwa 1° höher, als die Bestimmungen von LEGRAND (*Ann. Chim. Phys.* 2] **59**, 423) aus, jedoch bestätigen auch sie den Satz, dafs der Siedepunkt ekte Funktion des molekularen Prozentgehaltes ist. Die gesättigte Lösung nahezu $NaCl.8H_2O$. *Moraht.*

len Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlornatrium, von LARRY C. JONES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1633—1639.)

·ückweisung der Kritik PICKERINGS über JONES frühere Arbeit. (Vergl. *itschr.* **5**, 237 Ref.) *Moraht.*

frierpunkte von Natriumchloridlösungen, von SPENCER UMFREVILLE 'ICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1977—1979.)

:wort des Herrn PICKERING auf vorstehende Abhandlung und Aufrecht- g seiner früheren Schlufsfolgerungen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1221.) *Moraht.*

des Baryums oder Strontiums, so entsteht gegen 800° das Manganit $MnO_2.RO$, das zwischen 1000 und 1200° in $2MnO_2.RO$ übergeht und sich bei beginnender Weifsglut wieder zurückbildet. Ein ähnlicher Vorgang wurde beim Erhitzen von Natriummanganat beobachtet. In Analogie hiermit könnte bei dem Übergange des Kohlenstoffes in seine Modifikationen durch die Wärme ein ähnlicher Kreislauf vermutet werden, so zwar, dafs die Stabilität jeder Modifikation von einer ganz bestimmten Temperaturzone abhängig wäre. (Vergl. hierzu WERTH, *diese Zeitschr.* **3**, 476.) Die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe bei Rotglut liefert bekanntlich amorphen Kohlenstoff, während sich unter der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens alle Kohlenarten in Graphit verwandeln. Es war denkbar, dafs sich bei Temperaturen, welche zwischen diesen beiden Grenzen liegen, zuerst Graphit und dann Diamant bildete, welcher bei Steigerung des Hitzegrades wieder in Graphit übergehen würde. Thatsächlich haben die Versuche von ROUSSEAU die Existenz eines derartigen Kreislaufes: Graphit—Diamant—Graphit zwischen 2000 und 3000° sehr wahrscheinlich gemacht. Als Quelle für den Kohlenstoff diente Acetylen, welches innerhalb eines Kalkblockes aus Calciumcarbür und Wasser entwickelt und durch den Flammenbogen einer Dynamomaschine von 80 Volt und 25 Amp. zersetzt wurde. (Näheres s. im Original.) Unter diesen Bedingungen hatten sich einige Körner von schwarzem Diamant, sowie „Carbonado" von etwas geringerer Dichte gebildet, während sich an den weniger heifsen Partien des Ofens eine beträchtliche Menge Graphit abgesetzt hatte. Hierbei entzog sich ein grofser Teil des Acetylens der Zersetzung. Andere Versuche, das Calciumcarbür im elektrischen Ofen von DUCRETET mittelst eines Stromes von feuchtem Leuchtgas zu zersetzen, gaben infolge technischer Schwierigkeiten keine bessere Ausbeute; auch die direkte Einwirkung des Flammenbogens auf mit Benzin gesättigtes Leuchtgas führte nicht zum gewünschten Ziele. Im ganzen wurden 20 mg schwarze Diamantkörner (schwerer als Methylenjodid) erhalten, welche einen Durchmesser von 0.5 mm erreichten. Auf ihrer Oberfläche fanden sich glänzende, durchsichtige Punkte von krystallisiertem Diamant. Die Untersuchungen, welche fortgeführt werden sollen, haben jedenfalls jetzt schon das interessante Ergebnis geliefert, dafs der Diamant sich bei Atmosphärendruck bilden kann. Die einzig notwendige Bedingung ist die, dafs die Kohlenwasserstoffe einer Temperatur ausgesetzt werden müssen, welche über 2000 und unter 3000° liegen mufs. *Rich. Joh. Meyer.*

Über die Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und über die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff, von H. ERDMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1990—1994.)

Die Oxydation des Chloroforms mit Kaliumdichromat und konzentrierter rauchender Schwefelsäure liefert geringe Ausbeute; sie erfolgt nach der Gleichung: $2CHCl_3 + CrO_3 + 2O = 2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + H_2O$, und nicht, wie nach EMMERLING und LENGYEL, $2CHCl_3 + 3O = 2COCl_2 + Cl_2 + H_2O$. Durch Einwirkung von 120 ccm 80%iger rauchender Schwefelsäure (4 Teile Anhydrid und 1 Teil Monohydrat, entsprechend $5SO_3 + H_2SO_4$) auf 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff in einem besonderen Apparate (siehe Figur im Original) läfst sich ein regelmäfsiger Strom von Phosgen erhalten, das in einer HOFMANNschen Vorlage verdichtet werden kann; Ausbeute bis 90% der Theorie. Der Rückstand ist eine bräunliche, aus Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ und Chlorsulfonsäure $Cl.SO_3H$ bestehende Flüssigkeit, die wegen ihrer gutsulfurierenden Eigenschaften Wert hat. *Moraht.*

Anorganische Chemie.

Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen, von A. Werner und A. Miolati (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 35—55.)

Durch Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit werden experimentelle Belege erbracht für die in *dieser Zeitschr.* **3**, 267 entwickelten Anschauungen über die Konstitution der Metallammoniaksalze, Hydrate und Doppelsalze. Von weitgehender Bedeutung erscheint der nunmehr experimentell begründete Satz, daſs für die Jonisierung der Bestandteile des Metallsalzes die Hydratbildung die erste Bedingung ist. *Hofmann.*

Über die Atomgewichte von Stas, von M. J. D. van der Plaats (Separatabdruck.) (Bemerkung zu *Ann. Chim. Phys.* **7**, 499—532.)

Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper, von H. Landolt (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1820—1830, Auszug; *Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 1—34, ausführliche Abhandlung.)

Über diese so wichtige Untersuchung wurde früher schon nach *Sitzungsber. d. Kgl. Preuſs. Akad. d. Wissensch.* [1893] 301—334 ausführlich referiert. Vergl *diese Zeitschr.* **4**, 387.

Über den Ursprung des atmosphärischen Sauerstoffes, von T. L. Phipson. (*Compt. rend.* **117**, 309—310.)

Nach Ansicht des Verfassers ist der Sauerstoff der Atmosphäre einzig und allein ein Produkt des pflanzlichen Stoffwechsels, der physiologischen Zersetzung der Kohlensäure, welche mit dem Stickstoff zusammen die einzigen Bestandteile der ursprünglich sauerstofffreien Atmosphäre bildete. Versuche erwiesen die Lebensfähigkeit verschiedener Pflanzen in einem Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure. *Rich. Jos. Meyer.*

Über Ozonbildung bei hohen Temperaturen, von O. Brunck. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1790—1794.)

Während absolut reines chlorsaures Kali beim Erhitzen reinen Sauerstoff abgiebt, wird letzterer ozonhaltig, sobald in dem Salz Spuren von Chlorkalium oder indifferenter Körper, wie Kieselsäure, vorhanden sind; charakteristisch ist der rein chlorhaltige Geruch des Gases. Bedeutend gesteigert wird der Ozongehalt durch Zusatz von Mangansuperoxyd, welches aber das gebildete Ozon wieder umzuwandeln strebt. Ähnlich wirken Kobalt- und wahrscheinlich Nickelsesquioxyd. Etwas anders verhalten sich Silber-, Quecksilber- und Bleisuperoxyd, während Kupfer-, Eisen- und Zinkoxyd indifferent sind. *Moraht.*

Zum Kapitel der Abhängigkeit chemischer Reaktionen von der Gegenwart des Wassers, von Robert Otto. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2050—2053.)

Die Gültigkeit des für zahlreiche anorganische Reaktionen geltenden Satzes, daſs sie nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit eintreten (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 469 Ref.), wird an verschiedenen organischen Reaktionen nachgewiesen. *Moraht.*

Über die spezifische Wärme des Wassers, von Bartoli und Stracciati. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29** (1893), 285—288.)

Über cyklische Verdichtung von Kohlenstoff, von G. Rousseau. (*Compt. rend.* **117**, 164—167.)

Unter „cyklischen Umbildungen“ versteht Verfasser einen kreislaufförmigen Prozeſs, wie er sich unter dem Einfluſs der Wärme bei gewissen Atomkomplexen in bestimmten Temperaturintervallen abspielt. Erhitzt man z. B. die Manganate

Über einige Eigenschaften der Erd-Alkalimetalle, von MAQUENNE. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29** (1893), 215—227.)

Aus Quecksilber und Chlorbaryum läfst sich mittelst des elektrischen Stromes ein etwa dreiprozentiges Baryumamalgam in beständigen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Dieses liefert durch Erhitzen im Vacuum ein baryumreicheres Amalgam als unschmelzbare, glänzende Masse, welche sich äufserst leicht oxydiert. Die Versuche, durch weitere Raffinierung ein quecksilberfreies Metall zu erhalten, führten zu keinem sicheren Resultate. Die reduzierende Wirkung des Baryumamalgams ist bedeutend schwächer, als die des Natriumamalgams. Beim Erhitzen mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen entstehen in Analogie mit dem metallischen Kalium Cyanide. Strontiumamalgam wird auf analogem Wege dargestellt, hat ähnliche Eigenschaften wie Baryumamalgam und ist früher schon erhalten worden. Calciumamalgam läfst sich wegen seiner äufserst leichten Oxydierbarkeit nur schwer gewinnen. Wird Baryumamalgam in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, so bildet sich eine schmelzbare, mit Wasser unter NH_3-Entwicklung zersetzliche, krystallinische Masse, das Baryumnitrid N_2Ba_3. Erhitzt man dasselbe mit Kohlepulver im Stickstoffstrom, so entsteht neben einer geringen Menge Cyanid vorwiegend ein Carbid, welches mit Wasser reichlich Acetylen entwickelt und sich vielleicht als Quelle für eine ergiebige Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes eignet. Dasselbe konnte nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden, hat aber wahrscheinlich — in Analogie mit WÖHLERS Calciumcarbür CaC_2 — die Zusammensetzung BaC_2. Ein ähnliches Nitrid und Carbid wie das Baryum bildete auch Strontium und Calcium. Die Ergebnisse der Arbeit liefern den Beweis dafür, dafs sich die Erdalkalimetalle Baryum, Strontium und Calcium direkt mit Stickstoff und Kohlenstoff zu verbinden vermögen. *Rich. Jos. Meyer.*

Über ein Calciumoxyjodid, von TASSILLY. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** (1893), 629—630.)

Durch Kochen einer Lösung von Jodcalcium (20 g in 40 g aq) mit 1 g gebranntem Kalk erhält man nach dem Erkalten im Vacuum lange Nadeln, welche sich von dem beigemischten Kalk nicht trennen lassen. Die Reindarstellung des Oxyjodids gelingt dagegen, wenn man das Reaktionsgemisch 6 Stunden lang im zugeschmolzenem Rohre auf 150° erhitzt. Der Körper hat die Zusammensetzung: $CaJ_2.3CaO.16H_2O$, entspricht also dem von ANDRÉ dargestellten Oxychlorür: $CaCl_2.3CaO.16H_2O$ vollkommen. *Rich. Jos. Meyer.*

Untersuchung über das Samarium, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* **117**, 199—201.)

Fortsetzung der spektroskopischen Untersuchungen über das Samarium. (Vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 316 und 393. Vergl. auch DEMARCAY, *Compt rend.* **117**, 163—164, *diese Zeitschr.* **5**, 240. Ref.) *Rich. Jos. Meyer.*

Zur Kenntnis des Zinns und seines Oxydes, von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* **14**, 345—352.)

Beim Verbrennen von Zinn in sauerstoffhaltigen Gasen bildet sich neben wurmartigen Aggregaten krystallisiertes Zinnoxyd in anatas-ähnlichen Formen. In eisenhaltigem Zinn oxydiert sich das Eisen mit den ersten Zinnpartien unter Abscheidung einer rotbraunen Haut. Man kann so 0.00n%Fe im Zinn entdecken.
Hofmann.

Über die Doppelchloride von Blei und Ammonium, von WYATT W. RANDALL. (*Am. Chem. Journ.* **15** [1893], 494—504.)

Verfasser erhält zwei Ammoniumbleidoppelchloride von der Zusammensetzung

Beiträge zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure (I. Mitteilung), von A. Thum. (*Monatsh. f. Chem.* 294—310.)

Genannte Säure läfst sich, wenn auch nur in geringer Menge, nach folgender Gleichung erhalten: $HON|H_2 + O|NOH = H_2O + HON = NOH$. Weiter schliefst Verfasser aus dem Verhalten von Hydroxylamin gegen alkalische Permanganatlösung auf die Bildung des neuen Körpers: $O\langle\begin{matrix}N-OH\\|\\N-OH\end{matrix}$. Eine kalte alkalische Kupferoxydlösung giebt mit NH_2OH in geringer Menge untersalpetrige Säure. Die letztere läfst sich mit Permanganat in saurer Lösung zu NO_3H, in alkalischer Lösung zu NO_2H oxydieren. Aus Jodkalium macht die saure Lösung der untersalpetrigen Säure kein Jod frei. *Hofmann.*

Dichte, Kompressibilität und Ausdehnung des Schwefligsäureanhydrids, von A. Leduc. (*Compt. rend.* **117**, 219—222.)

Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente, von A. Helff. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 196—222.)

Schwefel und Phosphor, beide in CS_2 gelöst, vereinigen sich bei Siedetemperatur nicht. P_4S und P_4S_2 sind Lösungen des Schwefels in Phosphor. P_4S_3, P_4S_7, P_3S_6 und P_2S_5 sind chemische Verbindungen. Das Molekulargewicht des Schwefels, gelöst im Phosphor, ist sehr nahe $= S_8$. *Hofmann.*

Über die Bindung des Jodes durch Stärke, von G. Rouvier. (*Compt. rend.* **117**, 281—282.)

Nach Mylius (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 694) hat die Verbindung, welche Stärke mit einem Überschufs von Jod giebt, die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_4J$, während bei einem Überschufs von Stärke nach Rouvier die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_8J$ entsteht. (*Diese Zeitschr.* **2**, 112.) Eine dritte Jodstärke der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_2$ bildet sich, wenn man zu Stärkelösung etwas mehr Jod zugiebt, als dieser Formel entspricht. Verfasser formuliert die drei Verbindungen folgendermafsen: $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_2$; $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_3$; $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_4$. *Rich. Jos. Meyer.*

Über einige neue Doppelchloride, von A. Chassevant. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30** (1893), 5—56.)

In dem ersten Teile dieser sehr eingehenden Arbeit werden die Eigenschaften, die Bildungsweisen, die Stabilitätsverhältnisse von sieben neuen Lithiumdoppelsalzen, sowie die zu ihrer Analyse befolgten Methoden abgehandelt. Es wurden dargestellt: $2MnCl_2.LiCl.6H_2O$; $2FeCl_2.LiCl.6H_2O$; $2NiCl_2.LiCl.6H_2O$; $2CoCl_2.LiCl.6H_2O$; $2CuCl_2.LiCl.5H_2O$; $2CdCl_2.LiCl.7H_2O$ und $SnCl_2.LiCl.8H_2O$. Hieran schliefst sich eine Beschreibung der bereits bekannten Doppelsalze der anderen Alkalichloride mit den Chloriden der obigen Metalle.

Der zweite Teil enthält eine kritische Vergleichung dieser Doppelchloride.

(Auffällig ist, dafs, wie in einigen anderen Arbeiten französischer Forscher, so auch in dieser, immer noch an den alten Äquivalentformeln festgehalten wird). *Rich. Jos. Meyer.*

Versuche über den Ursprung des Natriumsulfates der Luft und mechanische Wirkungen desselben, von F. Parmentier. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29** (1893), 227—239.)

Über die Oxydation des Nickelsulfürs, von PH. DE CLERMONT. (*Compt. rend.* **117**, 229—231.)

Die Abhandlung beschäftigt sich mit der spontanen Oxydation, welche Nickelsulfür bei Gegenwart von Wasser an der Luft erleidet. *Rich. Jos. Meyer.*

Über den Einflufs der Reibungselektrizität auf die Amalgambildung, von GEORG STAATS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1796—1797.)

Elektrizität von hoher Spannung befördert den Amalgamationsprozefs: Silberscheibchen, die allein nur 23.07% Amalgam bildeten, lieferten in einer kleinen Leydener Flasche 72.09% Amalgam. *Moraht.*

Einwirkung von Silicium auf die Metalle Gold, Silber, Platin und Quecksilber, von H. N. WARREN. (*Chem. News* **67**, 303—304.)

Platin legiert sich bei voller Rotglut leicht mit 10% Silicium, Gold bis zu etwa 5%, Silber bis 10%; die Existenz einer Legierung von Quecksilber und Silicium ist noch ungewifs. *Moraht.*

Die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure und Sauerstoff auf Platinmetalle von WM. L. DUDLEY. (*Journ. Amer. chem. soc.* **15**, 272).

Die bekannte Thatsache, dafs Platinmetalle im fein verteilten Zustand Salzsäure und Sauerstoff unter Bildung von Wasser und Chlor umsetzen, führt zur Auflösung der Metalle durch ein solches Gemisch. Vom Palladium war dieses Verhalten schon bekannt (*Fischer. Schw.* **51**, 192 und *Pogg. Ann.* **71**, 431.)

Oscar Piloty.

Analytische und angewandte Chemie.

Über die direkte Bestimmung von Kali und Natron mittelst der Bitartrat-Methode, von A. BAYER. (*Chem.-Ztg.* **17**, 686.)

Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumbitartarats in einer gesättigten Lösung von Natriumbitartarat in 25%igem Alkohol. *Hofmann.*

Über quantitative Fällungen bei Gegenwart von Hydroxylamin, von P. JANNASCH und J. MAI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1786—1787).

Es wird zunächst zur Bestimmmung des Chroms die Fällung aus salzsaurer Lösung, die 2 g reines Hydroxylaminchlorid enthält, mit NH_3 in mäfsigem Überschufs empfohlen, wobei dieser Überschufs nicht lösend einwirkt. *Moraht.*

Über die Fällung von Mangan durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak behufs gewichtsanalytischer oder volumetrischer Bestimmung, von A. CARNOT. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** (1893), 613—622.)

Der Niederschlag, welcher durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak aus Manganlösungen gefällt wird, hat nach den erneuten Untersuchungen des Verfassers die konstante Zusammensetzung $Mn_6O_{11} = 5MnO_2 . MnO$. (Vergl. *Bull. soc. chim.* (1889) 277. *Diese Zeitschr.* **5**, 249 Ref.) Derselbe wird zur mafsanalytischen Bestimmung in Normal-Oxalsäure unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und der Überschufs mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Statt des Ammoniaks kann man mit demselben Erfolge Kalilauge anwenden; weniger empfehlenswert ist dagegen Brom und Ammoniak. Der ungünstige Einflufs, welchen grofse Mengen von Ammoniaksalzen ausüben, läfst sich durch die Anwendung eines entsprechend

$(PbCl_2)_2NH_4Cl$, bezw. $PbCl_2.2NH_4Cl$, kann jedoch die anderen, in der Litteratur angegebenen Verbindungen, die von G. André dargestellt sind (*Compt. rend.* **96**, 433), nicht gewinnen Seine Resultate bestätigen die von J. Remsen für die Doppelhalogenverbindungen aufgestellte Gesetzmäſsigkeit (*Ann. Chem. Journ.* **11**, 291), der sich die Ammoniumbleichloride bisher nicht einreihen lieſsen.

Rosenheim.

Die schwarze Modifikation von Antimontrisulfid, von C. A. Mitchell. (*Chem. News* **67**, 291.)

Vorlesungsversuch: Man löse 5 g Sb_2O_3 in 30 ccm HCl (2 Teile Säure, 1 Teil H_2O), sättige mit H_2S und koche, während ein CO_2-Strom die Flüssigkeit passiert. Der orange Niederschlag geht teilweise in Lösung, während sich schwarzes Trisulfid unlöslich absetzt. Durch wiederholte gleiche Behandlung wird die Umsetzung vollständig. *Moraht.*

Über Jodosulfide von Arsen und Antimon, von L. Ouvrard. (*Compt. rend.* **117**, 105—109.)

Schneider (*Journ. pr. Chem.* [2] **28**, 486) erhält durch Einwirkung von Jod auf Realgar und Auripigment die beiden Verbindungen AsS_2J uud AsS_3J_2. Läſst man trockenen Schwefelwasserstoff bei 200° auf Arsenjodür einwirken, so erhält man Krystalle von As_2S_5J. Die Verbindung $AsSJ_3$ entsteht in kleinen, schwefelkohlenstofflöslichen Nadeln beim Schmelzen von Arsensulfid mit einem Überschuſs von Jodid unter Luftabschluſs, während ein Überschuſs des Sulfids die Bildung der Verbindung AsS_2J bedingt.

Die Einwirkung von Jod in wechselnden Mengen auf Antimonsulfid lieferte 1. die schon von Schneider (*Pogg. Ann.* **110**, 147) beschriebene Verbindung SbS_2J; 2. die von Henry und Garot dargestellte Verbindung SbS_3J_3 (*Journ. Pharm. Chim.* **10**, 511.) 3. Ein Jodosulfid SbS_2J_3, welches sich unter dem Einfluſs von Feuchtigkeit leicht zersetzt. Dasselbe Produkt erhält man aus trockener Jodwasserstoffsäure und dem Chlorosulfid SbS_2Cl_3. Schwefelwasserstoff wirkt bei 150° auf Antimonjodür unter Bildung von SbS_2J ein. (Vergl. *diese Zeitschr.* **5**, 241 Ref.) *Rich. Jos. Meyer.*

Zur Chemie des Mangans, von O. Prelinger. (*Monatsh. f. Chem* **14**, 353 bis 370.)

Aus dem elektrolytisch dargestellten Amalgame isoliert Verfasser durch Entfernen des überschüssigen Hg mittelst starken Druckes einen Körper von der Zusammensetzung Mn_2Hg_5, welchen er wohl mit Recht als chemische Verbindung auffaſst. Bei der Bildung dieses Amalgams tritt Kontraktion und Wärmebindung ein. Das daraus erhaltene reine Mangan scheidet As, Sb, Cu, Pb, Bi, Sn, Fe, Ni, Co, Cr, Cd und Zn aus ihren Salzlösungen ab und besitzt ein spezifisches Gewicht = 7.4212. *Hofmann.*

Über krystallisiertes Kupferphosphür, von A. Granger. (*Compt. rend.* **117**, 231—232.)

Erhitzt man roten Phosphor mit Wasser und einem groſsen Überschuſs von Kupferphosphit im geschlossenen Rohr vier Stunden auf 130°, so entsteht ein graues krystallinisches Pulver, welches die Zusammensetzung Cu_5P_2 hat. Dasselbe wird von Chlor und Brom in der Kälte angegriffen und löst sich leicht in Salpetersäure und Salzsäure. Aus der Lösung fällt Kalilauge Kupferoxydul. An der Luft erhitzt, verwandelt sich das Phosphür in Phosphat. Mit Salpeter oder Kaliumchlorat gemischt, explodiert es durch Stoss. (Vergl. *diese Zeitschr.* **2**, 472.) *Rich. Jos. Meyer.*

Ein geeigneter Rührapparat oder ein Ersatz für die Schüttelmaschine bei der Fällung von Phosphorsäure, von OSCAR TEXTOR. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 279.)

Zur Fällung von Phosphorsäure durch Molybdänmischung leitet Verfasser Luft durch die Probe, statt zu schütteln, und zwar wird der Luftstrom durch einen Apparat erhalten, der sich von dem schon längst bekannten Wassertrommelgebläse nur durch seine unpraktischere Konstruktion unterscheidet. *Rosenheim.*

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von FR. RÜDORFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 450—453.)

Im ersten Teile seiner Arbeit führt Verfasser eine Polemik gegen die Kritik, die CLASSEN (*diese Zeitschr.* **2**, 211) an seinen früheren Mitteilungen (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892] **2**, 197 und 695, *diese Zeitschr.* **1**, 470) geübt hat. Im zweiten Teile giebt er Vorschriften, die nach seiner Ansicht zur elektrolytischen Trennung des Kupfers von Kobalt, Zink, Eisen, Mangan und Blei geeignet sind.

Vergl. hierzu die Antwort zu obigem Aufsatze von Herrn A. CLASSEN. (*Diese Zeitschr.* **5**, 231.) *Rosenheim.*

Eine neue Dynamomaschine für metallurgische Versuchslaboratorien und Hörsäle, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 434—435.)

Über die Herstellung von Chlor und Natronhydrat auf elektrolytischem Wege, von C. HAEUSSERMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 392—394.)

Kritische Besprechung der Mitteilung von CROSS und BEVAN. (*Journ. soc chem. ind.* [1892] 963—966.) *Rosenheim.*

Ergänzung der Lungeschen Tabellen zur Reduktion von Gasvolumen für verschiedene Drucke, von AL. LWOFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 443—445.)

Flammenspektren bei hohen Temperaturen, von W. N. HARTLEY. (*Chem. News.* **67**, 279.)

1. Teil: Knallgas-Lötrohr-Spektren. Bemerkenswert ist die Flüchtigkeit aller untersuchten Metalle aufser Platin und die verhältnismäfsig grofse Flüchtigkeit von Mangan und dem unschmelzbaren Iridium. *Moraht.*

Lötrohrbeschläge auf Glas, von V. GOLDSCHMIDT. (*Zeitschr. Kryst.* **21**, 329—333.)

Der hier beschriebene Apparat gestattet die Herstellung von Beschlägen auf Glas, was für die weitere mikrochemische Untersuchung von Bedeutung ist. *Hofmann.*

Über die Messung von Temperaturen bis 550° mittelst Quecksilberthermometer, von A. MAHLKE. (*Ber. deutsch chem. Ges.* **26**, 1815—1818.)

Beschreibung eines Thermometers, der die für die hochgradigen Quecksilberthermometer nötige Korrektion direkt abzulesen gestattet. Vergl. die Veröffentlichung von M. v. RECKLINGHAUSEN. (*Diese Zeitschr.* **5**, 251. Ref.) *Moraht.*

Anwendung der Lehren der physikalischen Chemie für die Zwecke der analytischen und technischen Chemie, von L. STORCH. (*Ber. österr. Ges. Förd. chem. Ind.* **15**, 100—108.)

Die Formel der Gefrierpunktserniedrigung läfst sich dazu anwenden, um zu berechnen, einerseits, bei welcher Temperatur eine Lösung noch flüssig ist, andererseits, welche Konzentration eine Lösung haben mufs, die als Kühlflüssigkeit gebraucht werden soll, um bei einer bestimmten Temperatur nicht zu erstarren. Ferner dient die kryoskopische Methode zur bequemen Ermittelung der Reinheit von Essigsäure und Phenol. *Rosenheim.*

Die Technologie des Carborundums, krystallisiertes SiC, von OTTO MÜHLHÄUSER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 485—486.)

Das krystallisierte Kohlenstoffsilicium ist als Schleifmittel infolge seiner grofsen Härte sehr wertvoll. Eingehende Beschreibung der Darstellung dieses interessanten Körpers wurde in *dieser Zeitschr.* **5**, 105—125 gegeben.

Rosenheim.

Prüfung von Papier auf metallische Partikeln, von CLAYTON BEADLE. (*Chem. News* **67**, 293.)

Man tränke Papierstreifen mit 1%iger schwach salpetersaurer Ferrocyankaliumlösung. Nach drei Stunden zeigen sich bei Gegenwart von Eisen blaue, von Kupfer rotbraune Flecken. *Moraht.*

Die Mineralquellen des hessischen Soolbades Salzhausen, von W. SONNE und E. FRANKE. (*Zeitschr angew. Chem.* [1893] 430—434.)

Eine neue Jodquelle zu Roy in Österreichisch-Schlesien, von M. GLÄSER und W. KALMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 447—448.)

Eine Methode zur schnellen technischen Analyse von Hochofenschlacken, von OSCAR TEXTOR. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **7**, 257—262.)

In einem Teile wird Schwefel durch Auflösen der Substanz in Salzsäure unter Zusatz von titrierter Jodlösung und Zurücktitrierung des nicht reduzierten Jodes bestimmt. In einer zweiten Probe wird Kieselsäure und Thonerde bestimmt. In einer dritten Portion soll Thonerde und Kieselsäure zusammen durch Ammoniak gefällt werden und in der einen Hälfte des Filtrates der Kalk als Oxalat ausgefällt und durch Titration der Oxalsäure durch Permanganat bestimmt werden. Aus der zweiten Hälfte wird der Kalk ebenfalls als Oxalat gefällt, ohne auszuwaschen, abfiltriert und in einem aliquoten Teile des Filtrats Magnesia durch Natriumphosphat in einer Schüttelmaschine schnell niedergeschlagen.

Rosenheim.

Ausscheidung von Kohle auf Gasbrennern, von E. G. LOVE. (*Journ. soc. chim. ind.* **12**, 433—434.)

Mischgas und Generatorgas, von FERD. FISCHER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 506—513.)

Anwendung des Sauerstoffes in der Glasfabrikation, von A. M. VILLON. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** (1893), 632—633.)

Entschwefelung von Gufseisen, Schmiedeeisen und Stahl, von KNOERTZER. (*Bull. soc. chim.* [37] **9** (1893), 633—639.)

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles, von L. SCHNEIDER. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 365—368.)

Zur Bestimmung des Schwefels im Stahl empfiehlt Verfasser, die Substanz in Salzsäure zu lösen, den entweichenden Schwefelwasserstoff durch vorgelegte Permanganatlösung zu oxydieren und die Schwefelsäure als Baryumsulfat zu fällen. Für genaue Siliciumbestimmungen wird die von der Schwefelbestimmung verbleibende Salzsäurelösung nach Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, bis zum beginnenden Entweichen der Säure erhitzt und der Rückstand bis zur völligen Lösung des schwefelsauren Eisenoxydes mit etwas Wasser gekocht. Verfasser weist nach, dafs beim Abscheiden der Kieselsäure durch Salzsäure beträchtliche Mengen desselben in Lösung bleiben, eine Fehlerquelle, die bei Anwendung der Schwefelsäure vermieden wird. (Vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 257, 474; **3**, 84, 480 Ref.)

Rosenheim.

Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methode derselben, von Richard Lorenz. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 313—324, 395—397 411—414.)

Eine neue, vom Verfasser erdachte Bestimmungsmethode des Kohlenstoffgehaltes im Eisen und Stahl hat bei ihrer Anwendung durchweg höhere Werte ergeben, als sie nach den früheren Methoden erhalten wurden. Dies gab Verfasser Veranlassung, die gebräuchlichsten Methoden zu prüfen, und kommt er dabei zu den folgenden Ergebnissen.

Die Wöhlersche Chlormethode, die auf der Verjagung des Eisens im Chlorstrom und Verbrennung des zurückbleibenden Kohlenstoffes mit Kupferoxyd beruht, gab sehr schwankende Werte. Wurde die Probe längere Zeit im Chlorstrom, welcher durch Kaliumpermanganatlösung, Schwefelsäure, Chlorcalcium und glühende Holzkohle vollständig getrocknet und von Salzsäure und Sauerstoff befreit war, erhitzt, so nahm der Gehalt beständig ab; mithin verflüchtigte sich ein Teil des Kohlenstoffes. Wurde das Eisen nicht vollkommen verjagt, so wurde gleichfalls zu wenig Kohlenstoff gefunden. Den wahren Gehalt könnte man demnach nur in dem Moment der Operation finden, an dem alles Eisenchlorid verflüchtigt ist; doch da wahrscheinlich schon, bevor dies geschehen ist, ein Teil des Kohlenstoffes sich verflüchtigt hat, so wird der Gehalt nach dieser Methode immer zu niedrig gefunden.

Versuche nach der Methode, das Eisen mit Kupferchloridammonium zu entfernen, ergaben, daſs diese Reaktion sehr langsam verläuft. Stahl wurde erst nach 10 Tagen vollständig aufgeschlossen. „Hierbei wird nicht reiner Kohlenstoff abgeschieden, die abgeschiedene Substanz ist vielmehr eine schwach gechlorte organische Materie.“ Der Rückstand darf daher nicht wie bisher mit Kupferoxyd, sondern muſs in einem mit Bleichromat beschickten Rohre verbrannt werden. Wird mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert, so muſs auf das Auftreten von Chromoxychlorid Rücksicht genommen werden. Hat man zu kurze Zeit aufgeschlossen, so geht bei der Behandlung mit Säuren ein Teil des Kohlenstoffes verloren; bleibt andererseits die abgeschiedene Substanz längere Zeit mit Kupferchloridammonium stehen, so treten auch hierbei Verluste ein, indem sich entweder die Substanz als solche im Reagens löst, oder Kohlenwasserstoffe sich abspalten. Die höchsten Werte, die man nach dieser Methode erhält, sind als die richtigen anzusehen.

Die Aufschlieſsung durch Kupfersulfatlösung ergiebt ganz unbrauchbare Resultate. Auch bei völliger Neutralität des angewendeten Reagens werden groſse Mengen von Kohlenwasserstoffen entwickelt, so daſs schon der Aufschluſs bedeutende analytische Verluste bedingt. Es macht daher keinen Unterschied, ob man den abgeschiedenen Kohlenstoff mit Chromsäure und Schwefelsäure, oder im Verbrennungsrohre mit Kupferoxyd oxydiert.

Nach der von Jüptner vorgeschlagenen direkten Oxydation in Chromschwefelsäure unter Zusatz von Kupfersulfat werden vermöge der teilweisen Zerstörung der entweichenden Kohlenwasserstoffe etwas bessere Resultate erhalten, doch sind auch diese Bestimmungen nicht fehlerfrei, da offenbar ein Teil der Kohlenwasserstoffe sich der Oxydation entzieht.

Da, abgesehen von ihrer analytischen Unzuverlässigkeit, viele Methoden daran leiden, daſs oft mehrere Operationen hintereinander auszuführen sind, so empfiehlt sich die direkte Oxydation der Substanz durch Erhitzung im Sauerstoffstrome. Die

Die Technologie des Carborundums, krystallisiertes SiC, von Otto Mühlhäuser. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 485—486.)

Das krystallisierte Kohlenstoffsilicium ist als Schleifmittel infolge seiner grofsen Härte sehr wertvoll. Eingehende Beschreibung der Darstellung dieses interessanten Körpers wurde in *dieser Zeitschr.* **5**, 105—125 gegeben.

Rosenheim.

Prüfung von Papier auf metallische Partikeln, von Clayton Beadle. (*Chem. News* **67**, 293.)

Man tränke Papierstreifen mit 1%iger schwach salpetersaurer Ferrocyankaliumlösung. Nach drei Stunden zeigen sich bei Gegenwart von Eisen blaue, von Kupfer rotbraune Flecken. *Moraht.*

Die Mineralquellen des hessischen Soolbades Salzhausen, von W. Sonne und E. Franke. (*Zeitschr angew. Chem.* [1893] 430—434.)

Eine neue Jodquelle zu Roy in Österreichisch-Schlesien, von M. Gläser und W. Kalmann. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 447—448.)

Eine Methode zur schnellen technischen Analyse von Hochofenschlacken, von Oscar Textor. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **7**, 257—262.)

In einem Teile wird Schwefel durch Auflösen der Substanz in Salzsäure unter Zusatz von titrierter Jodlösung und Zurücktitrierung des nicht reduzierten Jodes bestimmt. In einer zweiten Probe wird Kieselsäure und Thonerde bestimmt. In einer dritten Portion soll Thonerde und Kieselsäure zusammen durch Ammoniak gefällt werden und in der einen Hälfte des Filtrates der Kalk als Oxalat ausgefällt und durch Titration der Oxalsäure durch Permanganat bestimmt werden. Aus der zweiten Hälfte wird der Kalk ebenfalls als Oxalat gefällt, ohne auszuwaschen, abfiltriert und in einem aliquoten Teile des Filtrats Magnesia durch Natriumphosphat in einer Schüttelmaschine schnell niedergeschlagen.

Rosenheim.

Ausscheidung von Kohle auf Gasbrennern, von E. G. Love. (*Journ. soc. chim. ind.* **12**, 433—434.)

Mischgas und Generatorgas, von Ferd. Fischer. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 506—513.)

Anwendung des Sauerstoffes in der Glasfabrikation, von A. M. Villon. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** (1893), 632—633.)

Entschwefelung von Gufseisen, Schmiedeeisen und Stahl, von Knoertzer. (*Bull. soc. chim.* [37] **9** (1893), 633—639.)

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles, von L. Schneider. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 365—368.)

Zur Bestimmung des Schwefels im Stahl empfiehlt Verfasser, die Substanz in Salzsäure zu lösen, den entweichenden Schwefelwasserstoff durch vorgelegte Permanganatlösung zu oxydieren und die Schwefelsäure als Baryumsulfat zu fällen. Für genaue Siliciumbestimmungen wird die von der Schwefelbestimmung verbleibende Salzsäurelösung nach Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, bis zum beginnenden Entweichen der Säure erhitzt und der Rückstand bis zur völligen Lösung des schwefelsauren Eisenoxydes mit etwas Wasser gekocht. Verfasser weist nach, dafs beim Abscheiden der Kieselsäure durch Salzsäure beträchtliche Mengen desselben in Lösung bleiben, eine Fehlerquelle, die bei Anwendung der Schwefelsäure vermieden wird. (Vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 257, 474; **3**, 84, 480 Ref.)

Rosenheim.

Über künstliche Mineralien, entstanden beim chemischen Grofsbetriebe, von CLEMENS WINKLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 445—447.)

Verfasser beschreibt folgende Mineralien, die in chemischen Grofsbetrieben sich gebildet haben:

1. Schwefelkies. Derselbe setzt sich beim SCHAFNERschen Schwefelregenerationsverfahren in dem gufseisernen Rohre ab, durch welches die mit H_2S gemengten Wasserdämpfe aus dem Schmelzkessel abgeleitet werden. Die leberkiesartige Inkrustation hat ein spezifisches Gewicht von 4.7336 und die Zusammensetzung FeS_2.

2. Gyps. Derselbe krystallisiert aus den Laugen der oxydierend behandelten Sodarückstände in monoklinen Krystallen aus, oft Zwillinge von 1 cm Kantenlänge, und entspricht der Formel $CaSO_4 + 2H_2O$.

3. Trona. Die kalcinierte Ammoniaksoda enthält meist noch saures Karbonat. Aus den Lösungen derselben, die zur Darstellung von Krystallsoda bereitet werden, krystallisiert künstliche Trona von der Zusammensetzung $Na_3H(CO_3)_2 + 2H_2O$ in schönen monoklinen Krystallen aus.

4. Natrium-Magnesium-Chlorokarbonat tritt bei der Verarbeitung stark $MgCl_2$-haltiger Salzsoolen von Ebensee nach dem SOLVAYverfahren auf. Die Verbindung, die in der Natur nicht vorkommt, hat nach den Analysen die Zusammensetzung $Na_2CO_3.MgCO_3.NaCl$. Verfasser fafst sie jedoch als ein Na_2CO_3 auf, dessen Na zu einem Viertel durch den einwertigen Rest MgCl ersetzt ist, so dafs zwischen Soda, Trona und dieser Verbindung folgende Beziehungen bestehen:

$$CO{<}^{ONa}_{ONa} \qquad CO{<}^{ONa}_{ONa} \qquad CO{<}^{ONa}_{ONa}$$
$$CO{<}^{ONa}_{ONa} \qquad CO{<}^{ONa}_{OH} \qquad CO{<}^{ONa}_{O(MgCl)}$$

Soda — Trona — Natriummagnesiumchlorokarbonat.

Rosenheim.

Über die Bildung von natürlichen Eisen- und Thonerdephosphaten. — Die Erscheinungen der Fossilienbildung, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* **116**, 1491—1496.)

Wie früher für die Calciumphosphate (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 481), so zeigt Verfasser jetzt für Thonerde- und Eisenphosphate die Bildung durch Einwirkung von Ammoniumphosphat, entstanden durch Fäulnis aus tierischen Abfällen, auf Thonerde und Eisenverbindungen. — Ferner stellt er eine Theorie der Fossilienbildung auf, die im Original einzusehen ist. *Rosenheim.*

Beitrag zur Kenntnis der Phosphate von Florida, von M. BUISMAN und A. VAN LINGE. (*Rec. trav. chim.* **11**, 286—289.)

Vergl. diese Zeitschr. **3**, 480.

Über die natürlichen Oxyde des Mangans, 2. Theil: Polianite und Pyrolusite, von M. A. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* **9**, III, 496—500.)

Analysen von Pyrolusiten von Giefsen, Volo, Kernhausen, Platten, Adrianopel, Ilmenau und Polianit von Platten, die stets einen durch Säuren nicht entfernbaren Phosphorsäuregehalt des Materials ergeben, was Verfasser zu der Annahme führt, dafs sie aus phosphorsäurehaltigen Medien entstanden sind. *Carl Friedheim.*

Über den Axinit von l'Oisano, von A. AFFRET und F. GOUNARD. (*Compt. rend.* **116**, 1403—1406.)

Krystallographische Bestimmungen. *R. J. Meyer.*

Die chemische Natur des Axinit, von H. RHEINECK. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 275.)

RAMMELSBERG stellte für den Axinit die Formel $Al_2Si_4BM_3HO_{16}$ auf, während RHEINECK zu den beiden schematischen Axinitformeln

$$Al_2O_4 = \overset{VI}{Si_4}O_5 = O_5Ca_2BH = O_2Fe \text{ und}$$
$$Al_2O_4 = \overset{VIII}{Si_4}O_4 = O_5Ca_2BH = O_2Fe = O_2Ca$$

gelangt. *Oscar Piloty.*

Über das wasserfreie Natriumchromat und das Hydrat $Na_2CrO_4 + 4H_2O$, von H. TRAUBE. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 138—142.)

Die chemischen Grundformeln des Turmalins, von H. RHEINECK. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 52—61.) *Hofmann.*

Chemische Analyse des Meteoriten von Wawilowka, von P. MELIKOFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1929—1932.)

Die Bestandteile des Meteoriten sind:

Fe	1.79%	FeS	6.82%	Olivin	55.08%
Ni	0.93 „	V_2O_5	0.21 „	Unzersetzbares Silikat	34.27 „
CO	0.06 „	$FeO.Cr_2O_3$	0.23 „		

Der Olivin hat die originale Zusammensetzung $2(FeO)_2 . SiO_2, 5(MgO)_2 . SiO_2$; der nickelreiche metallische Teil hat die Formel $NiFe_2$. *Moroht.*

Über zwei türkische Meteoriten, von ST. MEUNIER. (*Compt. rend.* **117**, 257—258.)

Der Sand der Wüste von Unterägypten, von P. DEHÉRAIN. (*Compt. rend.* **117**, 258—261.)

Über die Isomorphie des Natriumkarbonats mit dem Natriumsulfit, von H. TRAUBE. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 143—149.)

Die Isomorphie des Natriumkarbonats mit dem Natriumsulfit veranlaſst Verfasser zur Annahme der symmetrischen Strukturformel $O = S \langle {ONa \atop ONa}$.

Hofmann.

Über die spezifischen Gewichte isomorpher Krystalle, von G. WOULF. (*Compt. rend.* **116**, 1400—1402.)

Verfasser bestimmt die spezifischen Gewichte verschiedener Reihen isomorpher Salze und kommt zu dem Endergebnis: „Die Massen der krystallinischen Partikel isomorpher Körper sind kommensurabel und nehmen gleiche oder ähnliche Volumina ein.“ *Rosenheim.*

Bücherschau.

Anleitung zum maſsanalytischen Arbeiten im Fabrik-Laboratorium, von Dr. PHIL SPRAUL, Chemiker der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1893.

Die ersten beiden Abschnitte behandeln in kurzen Zügen und zugleich in klarer Weise die zum Titrieren erforderlichen Geräte und Maſsflüssigkeiten; die Behandlung dieser Gegenstände ist eine vollkommen elementare, so daſs auch

Mineralogie und Krystallographie.

Über künstliche Mineralien, entstanden beim chemischen Grofsbetriebe, von CLEMENS WINKLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 445—447.)

Verfasser beschreibt folgende Mineralien, die in chemischen Grofsbetrieben sich gebildet haben:

1. Schwefelkies. Derselbe setzt sich beim SCHAFFNERschen Schwefel-regenerationsverfahren in dem gufseisernen Rohre ab, durch welches die mit H_2S gemengten Wasserdämpfe aus dem Schmelzkessel abgeleitet werden. Die leber-kiesartige Inkrustation hat ein spezifisches Gewicht von 4.7336 und die Zusammensetzung FeS_2.

2. Gyps. Derselbe krystallisiert aus den Laugen der oxydierend behandelte Sodarückstände in monoklinen Krystallen aus, oft Zwillinge von 1 cm Kantenlänge, und entspricht der Formel $CaSO_4 + 2H_2O$.

3. Trona. Die kalcinierte Ammoniaksoda enthält meist noch saure Karbonat. Aus den Lösungen derselben, die zur Darstellung von Krystallsod bereitet werden, krystallisiert künstliche Trona von der Zusammensetzun $Na_3H(CO_3)_2 + 2H_2O$ in schönen monoklinen Krystallen aus.

4. Natrium-Magnesium-Chlorokarbonat tritt bei der Verarbeitun stark $MgCl_2$-haltiger Salzsoolen von Ebensee nach dem SOLVAYverfahren au Die Verbindung, die in der Natur nicht vorkommt, hat nach den Analysen di Zusammensetzung $Na_2CO_3.MgCO_3.NaCl$. Verfasser fafst sie jedoch als ei Na_2CO_3 auf, dessen Na zu einem Viertel durch den einwertigen Rest MgCl e setzt ist, so dafs zwischen Soda, Trona und dieser Verbindung folgende Be ziehungen bestehen:

CO^{ONa}_{ONa}	CO^{ONa}_{ONa}	CO^{ONa}_{ONa}
CO^{ONa}_{ONa}	CO^{ONa}_{OH}	$CO^{ONa}_{O(MgCl)}$
Soda	Trona	Natriummagnesium-chlorokarbonat.

Rosenheim.

Über die Bildung von natürlichen Eisen- und Thonerdephosphaten. - Die Erscheinungen der Fossilienbildung, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* **116**, 1491—1496.)

Wie früher für die Calciumphosphate (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 481), so zeigt Verfasser jetzt für Thonerde- und Eisenphosphate die Bildung durch Einwirkun von Ammoniumphosphat, entstanden durch Fäulnis aus tierischen Abfällen, a Thonerde und Eisenverbindungen. — Ferner stellt er eine Theorie der Fossilien bildung auf, die im Original einzusehen ist. *Rosenheim.*

Beitrag zur Kenntnis der Phosphate von Florida, von M. BUISMAN un A. VAN LINGE. (*Rec. trav. chim.* **11**, 286—289.)

Vergl. diese Zeitschr. **3**, 480.

Über die natürlichen Oxyde des Mangans, 2. Theil: Polianite und Pyrolusite, von M. A. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* **9**, III, 496—500.)

Analysen von Pyrolusiten von Giefsen, Volo, Kernhausen, Platten, Adrianop Ilmenau und Polianit von Platten, die stets einen durch Säuren nicht entfernbar Phosphorsäuregehalt des Materials ergeben, was Verfasser zu der Annahme füh dafs sie aus phosphorsäurehaltigen Medien entstanden sind. *Carl Friedheim.*

Über den Axinit von l'Oisano, von A. Affret und F. Gounard. (*Compt. rend.* **116**, 1403—1406.)

Krystallographische Bestimmungen. *R. J. Meyer.*

Die chemische Natur des Axinit, von H. Rheineck. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 275.)

Rammelsberg stellte für den Axinit die Formel $Al_2Si_4BM_3HO_{16}$ auf, während Rheineck zu den beiden schematischen Axinitformeln

$$Al_2O_4 = \overset{VI}{Si_4O_5} = O_6Ca_2BH = O_2Fe \text{ und}$$

$$Al_2O_4 = \overset{VIII}{Si_4O_4} = O_6Ca_2BH = O_2Fe = O_2Ca$$

gelangt. *Oscar Piloty.*

Über das wasserfreie Natriumchromat und das Hydrat $Na_2CrO_4 + 4H_2O$, von H. Traube. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 138—142.)

Die chemischen Grundformeln des Turmalins, von H. Rheineck. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 52—61.) *Hofmann.*

Chemische Analyse des Meteoriten von Wawilowka, von P. Melikoff. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1929—1932.)

Die Bestandteile des Meteoriten sind:

Fe	1.79%	FeS	6.82%	Olivin	55.08%
Ni	0.93 „	V_2O_5	0.21 „	Unzersetzbares Silikat	34.27 „
CO	0.06 „	$FeO.Cr_2O_3$	0.23 „		

Der Olivin hat die originale Zusammensetzung $2(FeO)_2.SiO_2$, $5(MgO)_2.SiO_2$; der nickelreiche metallische Teil hat die Formel $NiFe_2$. *Moroht.*

Über zwei türkische Meteoriten, von St. Meunier. (*Compt. rend.* **117**, 257—258.)

Der Sand der Wüste von Unterägypten, von P. Dehérain. (*Compt. rend.* **117**, 258—261.)

Über die Isomorphie des Natriumkarbonats mit dem Natriumsulfit, von H. Traube. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 143—149.)

Die Isomorphie des Natriumkarbonats mit dem Natriumsulfit veranlaſst Verfasser zur Annahme der symmetrischen Strukturformel $O = S\langle{}^{ONa}_{ONa}$.

Hofmann.

Über die spezifischen Gewichte isomorpher Krystalle, von G. Woulf. (*Compt. rend.* **116**, 1400—1402.)

Verfasser bestimmt die spezifischen Gewichte verschiedener Reihen isomorpher Salze und kommt zu dem Endergebnis: „Die Massen der krystallinischen Partikel isomorpher Körper sind kommensurabel und nehmen gleiche oder ähnliche Volumina ein.“ *Rosenheim.*

Bücherschau.

Anleitung zum maſsanalytischen Arbeiten im Fabrik-Laboratorium, von Dr. Phil Spraul, Chemiker der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1893.

Die ersten beiden Abschnitte behandeln in kurzen Zügen und zugleich in klarer Weise die zum Titrieren erforderlichen Geräte und Maſsflüssigkeiten; die Behandlung dieser Gegenstände ist eine vollkommen elementare, so daſs auch

(bezw. a_2, b_2, c_2, d_2) durch die Reflexionsprismen geleitet; sie beleuchten dann dicht nebeneinanderliegende, durch die Linie t getrennte Gesichtsfelder, welche durch eine darüber befindliche Lupe L (oder ein kleines Fernrohr) beobachtet werden können. Hierbei wird allgemein als störend empfunden, dafs bei Einstellung beider Hälften des Gesichsfeldes auf gleiche Helligkeit sich doch nicht das ganze Gesichtsfeld als eine in ununterbrochener Gleichmäfsigkeit erscheinende Fläche darstellt, sondern dafs dieselbe durch die meistens ziemlich breite Trennungslinie t der beiden Prismen P_1 und P_2 störend unterbrochen ist. So scharf man auch die betreffende Kante der beiden Prismen zu machen bestrebt ist, es wird in Wirklichkeit diese Kante keine mathematische Linie, sondern eine, wenn auch noch so schmale Fläche sein. In der Trennungslinie t stofsen aber zwei solcher Flächen zusammen, welche aufserdem noch durch die Lupe L in ihrer Breite vergröfsert erscheinen, so dafs in der That die Trennungslinie t auch bei gleicher Helligkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes eine Trennung, und zwar eine störende Trennung, zwischen den beiden Hälften bilden mufs.

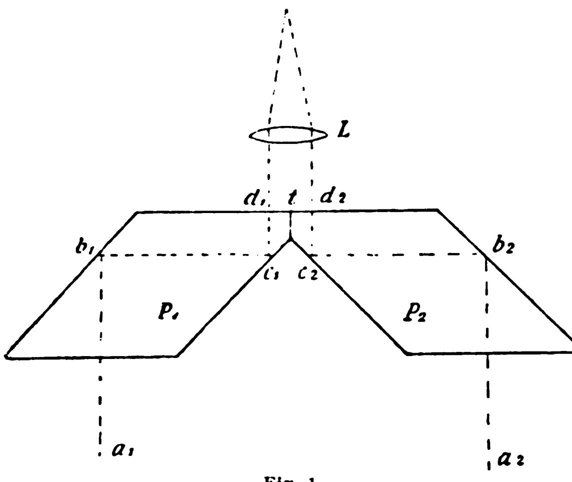


Fig. 1.

Das Polarisationskolorimeter[1] besitzt diesen Übelstand nicht; hier können die beiden Hälften des Gesichtsfeldes in einer mathematischen Linie zusammenstofsen, und dieser Umstand kommt allerdings der Empfindlichkeit des Instrumentes in hohem Mafse zu gute. Jedoch läfst sich dieser Vorteil auch durch Anwendung einfacher Reflexionsprismen erreichen, wenn man sich des von Lummer und Brodhun in die Photometrie eingeführten Prinzipes bedient.[2] Ich habe mich bereits bald nach der Veröffentlichung der darauf bezüg-

[1] G. und H. Krüss, *Kolorimetrie etc.*, 17. — H. Krüss, *Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 165 [1892].

[2] *Zeitsch. f. Instr.-Kunde*, **9**, 23 u. 41. (1889.)

Kolorimeter mit Lummer-Brodhunschem Prismenpaare.

Von

Hugo Krüss.

Mit 4 Figuren im Text.

Sämtliche zu kolorimetrischen Untersuchungen konstruierte Apparate sollen die Bestimmung der Konzentration einer gefärbten Lösung durch Vergleich mit einer zweiten Lösung desselben Körpers von bekanntem Gehalte ermöglichen. Im allgemeinen werden diese beiden Lösungen in zwei Mensuren so nebeneinander aufgestellt, dafs das Licht durch die ganze Länge der Flüssigkeit fallen kann, worauf man die Höhe der am stärksten gefärbt erscheinenden Lösung durch irgend ein Mittel so weit verkleinert, dafs Färbung und Helligkeit[1] in beiden Mensuren die gleiche zu sein scheint. Da das Lichtabsorptionsvermögen einer gefärbten Flüssigkeitsschicht umgekehrt proportional ihrer Schichtendicke ist, so kann man nach Einstellung beider Flüssigkeitssäulen auf gleiche Helligkeit die Konzentration der Lösung unbekannten Gehaltes finden, denn die Konzentrationen verhalten sich umgekehrt wie die Schichtendicken.[2]

Die verschiedenen instrumentellen Anordnungen, welche der Kolorimetrie dienen, suchen nun zu bewirken, dafs die beiden Lösungen gleichzeitig und nahe nebeneinander, etwa im Gesichtsfelde eines Fernrohres oder einer Lupe, beobachtet werden können. Je unmittelbarer die Begrenzung der zu vergleichenden Gesichtsfelder ist, um so exakter sind die nach vorliegender Methode erreichbaren Resultate.

Diesem Zwecke dienen in der Regel zwei Reflexionsprismen (Fig. 1) P_1 und P_2, welche oberhalb der mit den zu vergleichenden Lösungen angefüllten Zylinder angeordnet sind. Die aus den Zylindern kommenden Strahlen werden auf dem Wege a_1, b_1, c_1, d_1

---

[1] Es kommt bei den kolorimetrischen Messungen im wesentlichen auf die Bestimmung gleicher Helligkeiten an. Trotzdem ist die Bezeichnung Kolorimetrie also Farbenmessung, für diese Methoden im Gegensatz zu der reinen Photometrie durchaus berechtigt, da infolge der auswählenden Absorption der gefärbten Lösungen auch die Färbung eine verschiedene sein mufs, wenn in beiden Zylindern eines Kolorimeters eine verschiedene Anzahl lichtabsorbierender Molekel ein und derselben Substanz enthalten sind, so dafs mit der Erreichung gleicher Helligkeit gleichzeitig die übereinstimmende Färbung beider Flüssigkeitssäulen hergestellt wird.

[2] Näheres über die kolorimetrischen Methoden s. G. und H. Krüss, *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*. Leopold Voss, Hamburg und Leipzig 1891.

(bezw. a_2, b_2, c_2, d_2) durch die Reflexionsprismen geleitet; sie l leuchten dann dicht nebeneinanderliegende, durch die Linie getrennte Gesichtsfelder, welche durch eine darüber befindliche Lu *L* (oder ein kleines Fernrohr) beobachtet werden können. Hier wird allgemein störend empfund dafs bei Einstellu beider Hälften c Gesichsfeldes gleiche Helligk sich doch nicht c ganze Gesichtsf als eine in ununt brochener Gleic mäfsigkeit ersch nende Fläche d stellt, sondern d dieselbe durch meistens zieml

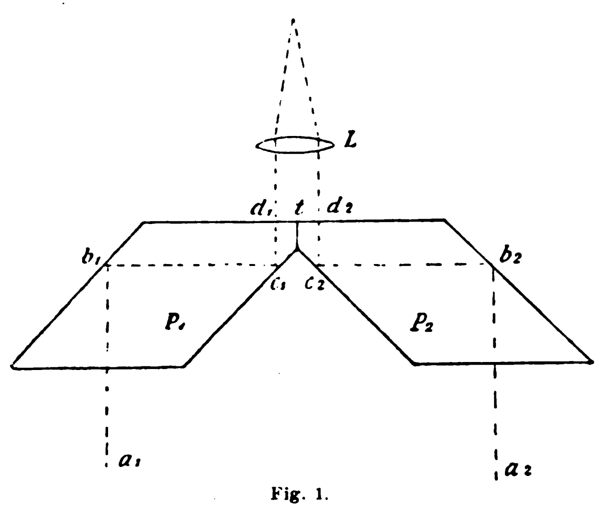


Fig. 1.

breite Trennungslinie *t* der beiden Prismen P_1 und P_2 störe unterbrochen ist. So scharf man auch die betreffende Kante c beiden Prismen zu machen bestrebt ist, es wird in Wirklichk diese Kante keine mathematische Linie, sondern eine, wenn au noch so schmale Fläche sein. In der Trennungslinie *t* stofsen al zwei solcher Flächen zusammen, welche aufserdem noch durch Lupe *L* in ihrer Breite vergröfsert erscheinen, so dafs in der T die Trennungslinie *t* auch bei gleicher Helligkeit der beiden Hälf des Gesichtsfeldes eine Trennung, und zwar eine störende Trennu zwischen den beiden Hälften bilden mufs.

Das Polarisationskolorimeter[1] besitzt diesen Übelstand nic hier können die beiden Hälften des Gesichtsfeldes in einer matl matischen Linie zusammenstofsen, und dieser Umstand kommt all dings der Empfindlichkeit des Instrumentes in hohem Mafse zu gu Jedoch läfst sich dieser Vorteil auch durch Anwendung einfacl Reflexionsprismen erreichen, wenn man sich des von Lummer u Brodhun in die Photometrie eingeführten Prinzipes bedient.[2] I habe mich bereits bald nach der Veröffentlichung der darauf bezi

[1] G. und H. Krüss, *Kolorimetrie etc.*, 17. — H. Krüss, *Zeitschr. phy Chem.* **10**, 165 [1892].

[2] *Zeitsch. f. Instr.-Kunde*, **9**, 23 u. 41. (1889.)

lichen Arbeiten damit beschäftigt, dieses Prinzip für die Kolorimetrie nutzbar zu machen, wurde aber durch meine Fürsorge für das Polarisationskolorimeter von der endgültigen Ausarbeitung einer in der Praxis brauchbaren Konstruktion bis vor kurzem abgehalten.

Zunächst konstruierte ich im Jahre 1889 einen Kolorimeter-Aufsatz[1] mit LUMMER-BRODHUNschem Prisma; derselbe war in der Ausstellung der Naturforscherversammlung in Heidelberg ausgestellt und wurde in der Abteilung für Instrumentenkunde dortselbst mit einigen neuen Formen des LUMMER-BRODHUNschen Photometers vorgezeigt. Jedoch stellte die damals von mir gewählte Anordnung an die praktische Herstellung sehr schwierig zu erfüllende Bedingungen und schien mir noch der Verbesserung fähig zu sein, weshalb ich damals von einer weiteren Veröffentlichung über das Instrument absah. Dagegen glaube ich, dafs die jetzt von mir gewählte, im folgenden zu beschreibende Konstruktion reif ist, in die Praxis eingeführt zu werden.

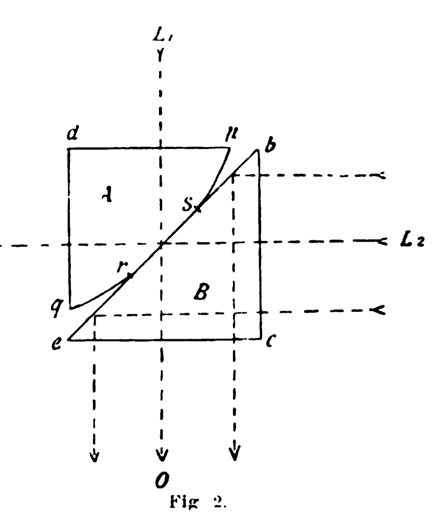


Fig. 2.

Der wesentlichste Teil des Instrumentes besteht naturgemäfs in dem LUMMER-BRODHUNschen, in Figur 2 skizzierten, Prismenpaare. *B* ist ein gewöhnliches total reflektierendes Prisma mit genau ebener Hypotenusenfläche *be*, während bei dem Prisma *A* nur die Kreisfläche *rs* absolut eben ist, der übrige Teil *qr* und *sp* dagegen eine Kugelzone bildet. Die beiden Prismen werden nun in der Berührungsfläche *rs* so innig gegeneinander geprefst, dafs absolut keine Luft mehr dazwischen vorhanden ist; dann wirken die beiden Prismen durch diese Berührungsfläche hindurch wie ein einziges planparalles Glas, durch welches das Licht ohne Störung hindurchgeht. Das bei *O* befindliche Auge wird also von L_1 nur durch die Berührungsfläche *rs* hindurchgegangenes Licht erhalten, dagegen von L_2 her nur diejenigen Strahlen, welche an *er* und *sb* total reflektiert werden. Ist das

[1] *Tagebl. d. Naturforsch.-Vers.* 1889, 726. — *Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **9**, 363 u. 478. (1889.)

Auge auf die Fläche *ersb* eingestellt, so erblickt es im allgemeinen einen scharf begrenzten, hellen oder dunklen, elliptischen Fleck in einem gleichmäfsig erleuchteten Felde. Sind aber die von L_1 und L_2 kommenden Strahlen gleich hell, so erscheint auch der Fleck *rs* in gleicher Helligkeit, wie das ihn umgebende Feld, und die Grenze zwischen beiden verschwindet vollständig, so dafs man nur ein ununterbrochenes, gleichmäfsig erleuchtetes Feld erblickt.

Dieses Prismenpaar leistet also das von uns Verlangte, dafs nämlich die Grenze zwischen den beiden von zwei verschiedenen Lichtquellen beleuchteten Feldern wirklich nur eine mathematische Linie ist, die bei Gleichheit der Felder ganz verschwindet.

Dieses Lummer-Brodhunsche Prismenpaar ist nun bei meinem neuen Kolorimeter mit zwei anderen Prismenkörpern so verbunden, dafs die nach Figur 3 aus dem Zylinder C_1 kommenden Strahlen senkrecht durch die Fläche *ab* des Prismenkörpers P_1 fallen, an der Fläche *cd* desselben total reflektiert werden, senkrecht zur Fläche *db* wieder austreten und an dem äufseren Teile der Hypotenusenfläche des Prismas *B* nach oben reflektiert werden. Die durch die Flüssigkeit im Zylinder C_2 gegangenen Strahlen dagegen treffen senkrecht auf die Fläche *ef* des zweiten Prismenkörpers P_2, werden an dessen beiden Flächen *fh* und *ge* total reflektiert, treten senkrecht zur Fläche *hg* wieder aus und durchsetzen das Lummer-Brodhunsche Prismenpaar durch den Mittelkreis *rs*, in welchem sich beide Prismen *A* und *B* berühren.

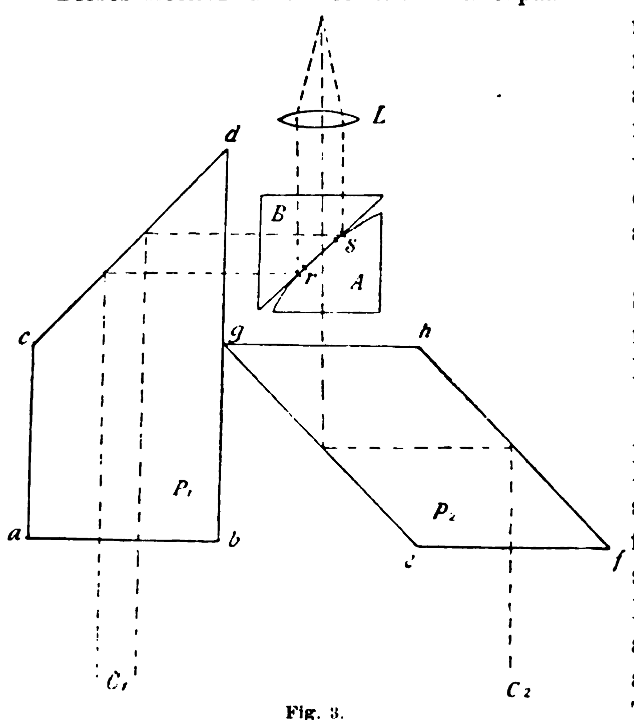


Fig. 3.

So unsymmetrisch die Anordnung auf den ersten Blick aussieht, so ist sie optisch doch vollkommen symmetrisch, indem die Weglängen, welche die Strahlen in den Glasprismen P_1 und P_2 zurücklegen, ganz die gleichen sind; ebenso ist die Anzahl der Reflexionen beiderseits die gleiche. Durch die Lupe L wird die Hypotenusenfläche des LUMMER-BRODHUNschen Prismenpaares betrachtet, und dieselbe erscheint in ihrem äufseren Teile erleuchtet durch die aus dem Zylinder C_1, im zentralen Teile durch die aus dem Zylinder C_2 kommenden Strahlen. Ist die Intensität beider gleich, so verschwindet der zentrale Fleck, und man hat ein gleichmäfsig helles Feld vor sich.

Figur 4 giebt noch eine Ansicht des Kolorimeteraufsatzes. Der Unterteil mit den Mensuren ist gerade so gebildet, wie es sonst bei anderen Kolorimetern, z. B. dem WOLFFschen, üblich ist.

Vorläufige Beobachtungen mit der beschriebenen Kombination haben gezeigt, dafs dieselbe aufserordentlich empfindlich ist. Über das Verhältnis der Empfindlichkeit dieser Zusammenstellung mit LUMMER-BRODHUNschem Prismenpaare gegenüber der bisherigen Anordnung zweier Reflexionsprismen geben die Untersuchungen von LUMMER und BRODHUN einigen Anhalt. Sie fanden,[1] dafs bei photometrischen Messungen die Empfindlichkeit des LUMMER-BRODHUNschen Prismenpaares dreimal so grofs war, als man sie bei Benutzung eines Reflexionsprismas, dessen nicht absolut scharfe Kante eine Trennungslinie zwischen den beiden beobachteten Feldern bildete, erreichen konnte.



Fig. 4.

Da im Falle des gewöhnlichen Kolorimeters zwei solche Reflexionsprismen mit etwas abgeflachten Kanten zusammenkommen und dadurch die Breite der Trennungslinie verdoppelt wird, so ist hier vorauszusehen, dafs der beschriebene Kolorimeteraufsatz mit dem LUMMER-BRODHUNschen Prismenpaare dem bisherigen noch mehr als dreimal an Empfindlichkeit überlegen sein wird.

[1] Näheres s. *Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 9, 49. (1889.)

Hamburg, Oktober 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1893.

Mit Hülfe dieses Apparates wurden folgende Resultate erhalten. Stets wurden die Substanzen in Platin oder Silberfolie, meistens in erstere, gewickelt. In keinem Falle wirkte das Metall ein; dasselbe behielt seinen vollen Glanz an allen Stellen, die mit der Substanz in Berührung kamen. Mithin sind die beobachteten Wirkungen nur dem Drucke zuzuschreiben.

Silbersulfit war nach einem Drucke von zwei Tagen etwas geschwärzt.

Salicylsaures Silber war nach einem Drucke von zwei Tagen stark geschwärzt.

Silberkarbonat war nach einem etwas längeren Drucke ziemlich schwarz geworden.

Weinsaures Silber wurde nicht angegriffen.

Silberoxyd wurde bei 150° vollständig getrocknet. Ein Stück Platinfolie wurde zum Glühen erhitzt, schnell abgekühlt; eine Probe des Oxydes wurde darin eingewickelt und gewogen. Gewicht = 0.7639 g. Nachdem die Substanz vier Tage lang einem sehr grofsen Drucke ausgesetzt war, war das Gewicht nicht verändert.

Eisenoxyd, frisch gefällt und getrocknet. Durch Druck wurde keine Veränderung hervorgebracht und kein Eisenoxydul gebildet.

Kaliumplatinbromid. An den Stellen, wo der Druck am stärksten wirkte, ging die glänzend rote Farbe der Substanz nicht nur oberflächlich, sondern durch die ganze Masse hindurch in Schwarz über.

Ammoniumplatinchlorid. Gelinde, aber deutliche Dunkelfärbung.

Chlorsaures Kali. Wurde diese Verbindung allein dem Drucke ausgesetzt, so trat keine Veränderung ein; es bildete sich nicht die Spur von Chlorkalium. Sowie sie jedoch mit fein gepulvertem Silbernitrat gemischt wurde, bildete sich unter Druck offenbar Silberchlorid. Die Substanz war nicht mehr vollständig in Wasser löslich; es verblieb vielmehr eine reichliche Menge weifser Flocken, die am Lichte sich dunkel färbten.

Quecksilberoxyd verändert sich nur bei sehr hohem Drucke. Es wird dann nur sehr wenig, aber immerhin deutlich dunkler, und scheint diese Veränderung von einem geringen Gewichtsverluste begleitet zu sein, der allerdings nur bei sehr sorgfältiger Wägung nachzuweisen ist.

Der dunkle Anteil löst sich, ebenso wie der Rest, leicht in Essigsäure und besteht demnach wahrscheinlich aus Spuren von Quecksilberoxydul, nicht aus metallischem Quecksilber.

Reduktion der Silberhalogenverbindungen jedoch und die anderen hier zu erörternden Reaktionen beruhen auf einem ganz anderen Prinzipe. Die Reaktionen sind alle endothermisch, Energie wird verbraucht, und zwar wird dieselbe als mechanische Kraft zugeführt.

Die Vereinigung von Schraube und Hebel bietet das beste Mittel, einen Druck hervorzubringen. Sorgfältige Erwägungen über die geeignetste Methode, diese Kraft zu verwerten, führten zu der Wahl der Schraubstockform. Es fand sich jedoch kein Schraubstockfabrikant, der es zu übernehmen wagte, Schraubstöcke zu liefern, deren Backen den Druck aushalten konnten, der auf sie wirken mufste, nämlich den eines 3 Fufs langen Stahlhebels, der auf eine Schraube von sechs Windungen per Zoll einwirkte. Ich mufste sie daher unter eigener Aufsicht anfertigen lassen. Von einem Stück zähen gewalzten Stabeisens von 4 Zoll Breite und 1½ Zoll Dicke wurden 18 Zoll lange Stücke abgeschnitten und in geeignete Formen geschmiedet. Wo die Backen ansetzen, wurden sie mit Schweifsstahl umkleidet. Geeignete Schrauben waren leicht zu bekommen; jedoch waren die Schraubenmuttern gewöhnlich nur 1 Zoll lang, und es war zu befürchten, dafs sie die Gewinde abstreifen könnten. Sie wurden daher durch Muttern von 4 Zoll Länge ersetzt, welche mithin den Zug auf 24 Windungen ausübten. Zwei solche Schraubstöcke habe ich seit mehr als einem Jahre in andauernder starker Benutzung, ohne dafs sie im geringsten schadhaft geworden sind.

Wirkt man mit einem Hebel von 3 Fufs Länge, gemessen von der Mitte des Schraubenkopfes bis zu dem Ende, wo der Druck ausgeübt wird, auf eine Schraube von sechs Windungen per Zoll ein, so wird die Kraft 1357 mal vervielfältigt. Da man leicht einen Druck von 100 Pfund und sogar noch mehr ausüben kann, so erhält man ohne Schwierigkeiten einen Druck von 135 000 Pfunden. Um die Substanzen, die dem Drucke ausgesetzt werden sollten, vor jeder Berührung, die auf sie einwirken konnte, zu schützen, wurden sie in Platinfolie eingewickelt, die ihrerseits in ein V-förmig gebogenes Stück Kupferblech gelegt wurde. Die Menge Substanz, die dem Drucke ausgesetzt wurde, war ½ Zoll lang und ¼ Zoll breit, hatte mithin eine Flächenausdehnung von ⅛ Quadratzoll. Diese kleine Fläche erlitt also einen Druck von mehr als einer Million Pfund pro Quadratzoll, oder mehr als 70 000 Atmosphären. Von diesem berechneten Drucke mufs naturgemäfs der durch Reibung eintretende Verlust in Abzug gebracht werden; wie grofs derselbe ist, kann nicht bestimmt werden, doch ist er sicher beträchtlich.

Über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide.

Von

KARL SEUBERT.

Einleitung.

Die Einwirkung von Eisenoxydsalzen auf Jodide, namentlich Kaliumjodid, ist schon früh beobachtet worden und mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. 1849 erwähnt SCHÖNBEIN,[1] daſs aus einem trockenen Gemenge von Eisenchlorid und Kaliumjodid schon in der Kälte ziemlich viel Jod frei wird, daſs sich aber beim Erwärmen die dicksten Joddämpfe entbinden unter Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium. Ebenso beobachtete er beim Zusammenbringen sehr konzentrierter Lösungen von Eisenchlorid und Jodkalium, daſs sich ein groſser Teil des Jodes krystallinisch abschied; er nimmt auch hier die Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium an und stellt den Vorgang, in der Schreibweise der damaligen Zeit, durch die Gleichung dar:

$$Fe_2Cl_3 + KJ = 2FeCl + KCl + J.$$

„Es ist", fährt er fort, „die Bemerkung fast überflüssig, daſs ein Äquivalent Eisenoxydes mit einem Äquivalent Jodkaliums vermengt und mit drei Äquivalenten Salzsäure übergossen, bei hinreichend langer Erwärmung in zwei Äquivalente Eisenchlorür, ein Äquivalent Chlorkalium und ein Äquivalent freien Jods sich umsetzen." Er erwähnt ferner noch, daſs alle von ihm geprüften Eisenoxydsalze, z. B. das Phosphat, Arseniat und Sulfat, sich analog dem Chlorid verhalten.

DUFLOS[2] hat gleichfalls schon früh diese Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Jodkalium beobachtet und eine titrimetrische Eisenbestimmung darauf gegründet, wobei das freigewordene Jod durch Zinnchlorürlösung weggenommen wurde. Als dann 1853 H. SCHWARZ die Bestimmung des Jodes durch Natriumthiosulfat kennen lehrte, verband F. MOHR[3] beide Verfahren zu seiner Methode der Eisen-

[1] *Pogg. Ann.* **78**, 517.

[2] Vergl. BRAUN, *Zeitschr. anal. Chem.* **3**, 453.

[3] *Ann. Chem. Pharm.* **113**, 260; *Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.* **3**, 7.

Quecksilberchlorür zeigte keine Veränderung.

Quecksilberchlorid. Sublimat, welches ganz frei von Kalomel war, das sich sonst oft im Handelsprodukte findet, wurde einem starken Drucke ausgesetzt und dann mit Ammoniak behandelt. Da keine Schwarzfärbung eintrat, war offenbar keine Reduktion erfolgt.

Quecksilberjodid. Wurde rotes Quecksilberjodid einem sehr starken Drucke ausgesetzt, so wurde es viel dunkler, und an den Stellen, die den stärksten Druck aushielten, sogar ganz schwarz. Trotzdem scheint kein Jod in Freiheit gesetzt zu sein, denn es konnte keins durch Alkohol extrahiert werden.

Quecksilberoxychlorid. $2HgO, HgCl_2$. Starker Druck verursachte bedeutende Dunkelfärbung.

Unterschwefligsaures Natron. Wird schon durch mäfsigen Druck zu einem durchsichtigen Kuchen zusammengedrückt, ohne jedoch irgend welche Veränderung zu erleiden.

Zu den hier aufgezählten Reaktionen gehört noch das in der früheren Mitteilung beschriebene Verhalten der drei Silberhalogenverbindungen; dieselben nehmen schon bei geringem Drucke eine schwarze Färbung an. Sogar das Jodid verhält sich so.

Obgleich in allen diesen Fällen die Dunkelfärbung ganz deutlich wird, ist doch die Menge der angegriffenen Substanz sehr gering, und es bereitet daher in vielen Fällen Schwierigkeiten, durch Reaktionen die Natur der gebildeten Verbindungen nachzuweisen. In einigen Fällen gelingt dies trotzdem, und man kann mit Fug und Recht annehmen, dafs viele Salze leicht reduzierbarer Metalle, besonders des Silbers, Quecksilbers und Platins, durch Druck eine Reduktion erleiden. Solche Reaktionen sind endothermisch, und daraus folgt, dafs mechanische Kraft solche Reaktionen hervorbringen kann, die Energie verbrauchen, und zwar führt die mechanische Kraft genau ebenso Energie zu, wie Licht, Wärme und Elektrizität in analogen Fällen.

Die zweite Mitteilung wird weitere Beweise für diese Schlüsse bringen.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1893.

Über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide.

Von

KARL SEUBERT.

Einleitung.

Die Einwirkung von Eisenoxydsalzen auf Jodide, namentlich Kaliumjodid, ist schon früh beobachtet worden und mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. 1849 erwähnt SCHÖNBEIN,[1] daſs aus einem trockenen Gemenge von Eisenchlorid und Kaliumjodid schon in der Kälte ziemlich viel Jod frei wird, daſs sich aber beim Erwärmen die dicksten Joddämpfe entbinden unter Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium. Ebenso beobachtete er beim Zusammenbringen sehr konzentrierter Lösungen von Eisenchlorid und Jodkalium, daſs sich ein groſser Teil des Jodes krystallinisch abschied; er nimmt auch hier die Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium an und stellt den Vorgang, in der Schreibweise der damaligen Zeit, durch die Gleichung dar:

$$Fe_2Cl_3 + KJ = 2FeCl + KCl + J.$$

„Es ist", fährt er fort, „die Bemerkung fast überflüssig, daſs ein Äquivalent Eisenoxydes mit einem Äquivalent Jodkaliums vermengt und mit drei Äquivalenten Salzsäure übergossen, bei hinreichend langer Erwärmung in zwei Äquivalente Eisenchlorür, ein Äquivalent Chlorkalium und ein Äquivalent freien Jods sich umsetzen." Er erwähnt ferner noch, daſs alle von ihm geprüften Eisenoxydsalze, z. B. das Phosphat, Arseniat und Sulfat, sich analog dem Chlorid verhalten.

DUFLOS[2] hat gleichfalls schon früh diese Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Jodkalium beobachtet und eine titrimetrische Eisenbestimmung darauf gegründet, wobei das freigewordene Jod durch Zinnchlorürlösung weggenommen wurde. Als dann 1853 H. SCHWARZ die Bestimmung des Jodes durch Natriumthiosulfat kennen lehrte, verband F. MOHR[3] beide Verfahren zu seiner Methode der Eisen-

---

[1] *Pogg. Ann.* **78**, 517.

[2] Vergl. BRAUN, *Zeitschr. anal. Chem.* **3**, 453.

[3] *Ann. Chem. Pharm.* **118**, 260; *Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.* **3**, 7.

bestimmung. Im gleichen Jahre erweiterte C. D. BRAUN[1] das Verfahren zu einer Bestimmung der Salpetersäure, indem er das Nitrat in salzsaurer Lösung auf Eisenchlorür einwirken liefs und das entstandene Chlorid nach MOHR mittelst Jodkalium und Thiosulfat bestimmte, wobei einige zweckmäfsige Änderungen an dem Verfahren MOHRS angebracht wurden. So arbeitete BRAUN mit schwach salzsaurer Lösung und geringem Volum und fügte auf 0.1 g Eisen 0.5 bis 1 g Jodkalium zu; die Mischung wurde im verschlossenen Stöpselglas etwa 15 bis 20 Minuten im Wasserdampfe auf 50 bis 60° erwärmt. Die Titrierung bewirkt BRAUN in der wieder erkalteten Lösung. Die vollständige Umsetzung verläuft nach ihm gemäfs der Gleichung

$$2Fe_2Cl_3 + 6KJ = 4FeJ + 6KCl + J_2$$

oder, in neuer Schreibweise:

$$Fe_2Cl_6 + 6KJ = 2FeJ_2 + 6KCl + J_2.$$

Hiernach sind für 2Fe oder 111.76 Teile Eisen mindestens 6KJ oder 993.42 Teile Kaliumjodid erforderlich, auf 0.1 g Eisen also 0,888 g Jodkalium. Die Thatsache, dafs BRAUN schon mit 0.5 g Kaliumjodid eine der Gesamtmenge des Eisens entsprechende Abscheidung von Jod erhielt, beweist jedoch, dafs die Umsetzung nicht notwendig nach obiger Gleichung verlaufen mufs, sondern auch bei weniger als 3 Mol. KJ auf 1 Mol. $FeCl_3$ eine vollständige sein kann.

Das BRAUNsche Verfahren ist im wesentlichen bis heute beibehalten worden; so empfiehlt auch FRESENIUS[2] die Anwendung relativ konzentrierter, schwach salzsaurer Eisenlösungen, starken Überschufs an Kaliumjodid (schon von STRENG[3] empfohlen), Erwärmen auf 50 bis 60° während 15 bis 20 Minuten und Titrieren des Jodes in der erkalteten Lösung.

Über den Einflufs der relativen Mengen der aufeinander wirkenden Stoffe, sowie die Abhängigkeit der Reaktion von einigen anderen Bedingungen, wie Temperatur und Verdünnung, liegen gleichfalls schon Beobachtungen aus früherer Zeit vor.

So hat namentlich C. MOHR[4] den Einflufs der Verdünnung auf den Prozefs untersucht. Er beobachtete, dafs bei mäfsig konzentrierten Lösungen von Eisenchlorid und reichlichen Mengen von

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **81.** 421; s. a. *Zeitschr. anal. Chem.* **3,** 452.

[2] *Quantit. Analyse,* 6. Aufl., I. Bd., 291, woselbst auch eine kurze Übersicht über die Entwickelung der Methode.

[3] *Pogg. Ann.* **94,** 493.

[4] *Ann. Chem. Pharm.* **105,** 53.

Als einfachste Form des Problems bot sich natürlich die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff, und ich habe das Studium derselben in Gemeinschaft mit Herrn A. Dorrer in Angriff genommen. Wir suchten zunächst den Einfluſs festzustellen, welchen die Zeit, die wirkenden Massen der beiden Salze, die Verdünnung und die Temperatur hierbei ausüben; im Anschluſs daran wurde das Wesen des Prozesses und seine Umkehrung untersucht. Die Arbeit ist abgeschlossen und wird den Gegenstand der nächsten Mitteilung bilden. Für die naheliegende Ausdehnung des Themas auf andere Ferrisalze und andere Jodide sind gleichfalls schon Versuche im Gange.

Tübingen, September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1893.

andererseits aber aus freiem Jod und Eisenjodür sich wieder Jodid regenerieren kann. Dafs in der That Jod von Eisenoxydullösungen unter gewissen Bedingungen wieder aufgenommen wird, haben TOPF [1] und STORTENBEKER [2] gezeigt; auf ihre diesbezüglichen Angaben soll in einer späteren Mitteilung noch näher eingegangen werden.

Anläfslich einer Untersuchung über die jodometrische Gehaltsbestimmung der officinellen Eisenpräparate des Arzneibuches für das Deutsche Reich habe ich [3] eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, welche gleichfalls darthun, dafs die Menge des Kaliumjodids, der freien Säure, der Grad der Verdünnung, die Temperatur und namentlich auch die Zeit einen starken Einflufs auf den Verlauf der Reaktion ausüben. Es schien mir wünschenswert, die Art und Gröfse dieses Einflusses für die einzelnen Faktoren durch systematisch durchzuführende Versuchsreihen festzustellen, eine Frage, zu deren Beantwortung das vorhandene spärliche Versuchsmaterial längst nicht ausreicht. Es war ferner von einer solchen Untersuchung Aufschlufs über einige weitere Fragen zu erhoffen, so über die Umkehrbarkeit des Prozesses und über den hierbei sich abspielenden Vorgang, und nicht zuletzt über das Wesen der Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodide, also den hier als Hauptreaktion in Betracht kommenden Vorgang. Hinsichtlich desselben stehen sich zwei Ansichten gegenüber. Die eine, heute wohl vorwiegend herrschende, nimmt den Verlauf der Reaktion entsprechend der Gleichung [4]

$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J$$

an, wonach also 1 Mol. KJ auf 1 Mol. $FeCl_3$ genügen würde, während nach der zweiten der Prozefs gemäfs der Gleichung

$$FeCl_3 + 3KJ = FeCl_2 + KCl + J$$

verläuft, mithin auf 1 Mol. $FeCl_3$ 3 Mol. KJ erforderlich sind und nur ein Drittel des als Jodid zugefügten Jodes in Freiheit gesetzt wird. Obschon direkte Beobachtungen gegen diese Annahme sprechen, hat dieselbe doch bis in die neueste Zeit Verfechter gefunden:[5] ich glaube jedoch in einer nächsten Abhandlung zeigen zu können, dafs sie nicht haltbar ist und dafs die der ersten Gleichung entgegengehaltenen Widersprüche sich befriedigend lösen lassen.

---

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 299.

[2] *Zeitschr. anal. Chem.* **29**, 276.

[3] *Arch. der Pharm.* **230**, 241.

[4] Der Einfachheit halber ist hier und später stets die Formel $FeCl_3$ statt Fe_2Cl_6 gebraucht.

[5] CARNEGIE, *Chem. News* **60**, 87 (1889).

wasserfreiem Eisenchlorid (von Kahlbaum in Berlin bezogen) auf ein Liter. Der Gehalt dieser Lösung an Eisen wurde durch Gewichtsanalyse ermittelt, sodann annähernd auf das berechnete Volum verdünnt und in dieser Lösung nun sowohl der Eisengehalt als der Chlorgehalt wiederholt gewichtsanalytisch bestimmt. Auf Grund dieser zweiten Bestimmung wurde die Lösung auf den richtigen Eisengehalt gebracht und zugleich, da der Chlorgehalt nicht genau dem Verhältnis 3Cl : Fe entsprach, sondern etwas geringer war, das Eisenchlorid mithin etwas Oxychlorid enthielt, die fehlende Menge Chlor in Form von Normalsalzsäure zugegeben, wovon etwa 6 ccm auf ein Liter der Lösung genügten.

Hervorgehoben sei noch, dafs sich das verwendete Eisenchlorid frei von Oxydulsalz und von ungebundenem Chlor erwiesen hatte.

$^1/_{10}$ Normal-Kaliumjodidlösung

wurde durch Auflösen von 16.557 g zerriebenem und getrockneten reinem, jodsäurefreiem Kaliumjodid (ebenfalls von Kahlbaum in Berlin bezogen) auf ein Liter dargestellt. 1 ccm dieser Lösung enthält 0.016557 g KJ.

Zur Titrierung des ausgeschiedenen Jodes diente

$^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung,

erhalten durch Auflösen von 24.762 g durch wiederholte Krystallisation gereinigtem Natriumthiosulfat zum Liter. 1 ccm enthält 0.024762 g $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ und entspricht 0.012654 g Jod.

Das Abmessen der Thiosulfatlösung geschah in einer Bürette mit weifser Rückwand und Erdmannschem Schwimmer, die mittels der Lupe noch Ablesungen auf $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ ccm gestattete. Bei der Titrierung wurde Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung des Indikators zugegeben und der Überschufs mit $^1/_{100}$ normaler, auf die Thiosulfatlösung gestellter Jodlösung zurücktitriert. Als Indikator diente eine dünne, filtrierte Auflösung von

Stärkekleister.

2 g Weizenstärke wurden in etwa 100 ccm kaltem Wasser aufgeschlämmt und die trübe Flüssigkeit in ein Liter siedendes Wasser eingegossen; nach erfolgter Verkleisterung wurde die ganze Flüssigkeit auf ein grofses Faltenfilter gebracht. Zusätze zur Erhöhung der Haltbarkeit, wie Kochsalz u. dgl., wurden nicht gemacht, um keine weiteren Stoffe in die Reaktionsmischung einzuführen.

Auch in den Fällen, in welchen das freie Jod erst mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt wurde, setzte man zur Kontrolle bei der Titrierung desselben noch Stärkelösung zu.

Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, dafs die Lösungen der in Wechselwirkung zu setzenden Mengen beider Stoffe in durch Glasstopfen verschliefsbare Flaschen gebracht und nun unter den bestimmten äufseren Versuchsbedingungen sich selbst überlassen wurden. Die Gröfse der Gläser wurde so gewählt, dafs die Mischung dieselben nahezu anfüllte, um so den oxydierenden Einflufs der Luft möglichst zu verringern. Bei länger dauernden Versuchen wurde aufserdem durch Vergiefsen der Stopfen mit Paraffin der Luftzutritt von aufsen verhindert.

Um während der Versuchsdauer gröfsere Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurden die Gläser sofort nach der Beschickung in ein Wasserbad eingesetzt; für die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur diente hierzu ein von Leitungswasser durchströmtes Becken, das stets zwischen 8 und 11° zeigte.

Nach Ablauf der für den einzelnen Versuch bestimmten Zeit wurde das ausgeschiedene Jod titriert. In vielen Fällen konnte diese Titrierung unmittelbar in der Reaktionsmischung geschehen und wurde dann in der Stöpselflasche selbst ausgeführt. Zuweilen jedoch war dies nicht angängig, und zwar aus verschiedenen Gründen.

In den Versuchen, in welchen Kaliumjodid in relativ geringer Menge neben viel Eisenchlorid zugegen war, schied sich das Jod oft in fester Form aus und setzte sich dann nur langsam mit der Natriumthiosulfatlösung um. Es erwies sich hier als zweckmäfsig, das freigewordene Jod mit Schwefelkohlenstoff auszuschütteln und in dieser Lösung zu titrieren.

Sodann machte sich in den Versuchen mit starkem Überschufs an Eisenchlorid noch ein anderer Umstand störend bemerkbar. Bekanntlich bildet sich bei der Umsetzung zwischen Jod und Thiosulfat neben Tetrathionat auch Jodid nach der Gleichung:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Dadurch wurde während der Titrierung des abgeschiedenen Jodes in der Reaktionsmischung das Verhältnis zwischen Eisensalz und Jodid fortwährend in dem Sinne verschoben, dafs aus dem freien Jod wieder Jodid regeneriert wurde.

Der Einflufs dieser Fehlerquelle erwies sich nun in den meisten Fällen so gering, dafs er aufser Acht gelassen werden konnte, war aber dort, wo ein gröfserer Überschufs an Ferrisalz zugegen war, recht erheblich, indem das neu entstandene Jodid wieder auf das noch vorhandene Ferrisalz einwirkte, wodurch die Resultate zu hoch

ausfallen mufsten. Auch hier erwies sich das Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff als notwendig. Wie grofs der Einflufs der gedachten Fehlerquelle zuweilen sein konnte, ist aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 70 ccm H_2O + 20 ccm $^1/_{10}$ n-$FeCl_3$ = 100 ccm Volum.

Zeit	Gefund. Prozente Jod bei direkter Titration.	Gefund. Proz. Jod beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.
1 h	54.6	49.0
3 h	65.5	59.7
4 h	70.3	62.1
5 h	71.4	62.1
8 h	72.6	65.0
16 h	74.2	69.0

Auch bei sehr rasch verlaufender Reaktion, wie solches namentlich bei sehr kurzer Versuchsdauer der Fall war, war das Ausschütteln des freien Jodes mit Schwefelkohlenstoff vorteilhaft, da so der Prozefs wenigstens annähernd zum Stillstand gebracht werden konnte, während er andererseits bei direkter Titrierung auch bei möglichst beschleunigter Arbeit sozusagen unter den Händen weiter ging.

Die Berechnung und Darstellung der Versuchsergebnisse.

Den Versuchen wurde, wie oben erwähnt, der Gedanke zu Grunde gelegt, dafs die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden nach der Gleichung

$$\overset{III}{Fe}\overset{I}{R_3} + \overset{I}{M}J = \overset{I}{Fe}R_2 + \overset{I}{M}\overset{I}{R} + J$$

verlaufe, worin R ein einwertiges Säureradikal oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen, M aber ein einwertiges Metall oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen oder auch ein Atom Wasserstoff bedeutet.

Die Versuche wurden nun in der Weise verändert, dafs entweder eine Molekel FeR_3 mit einer wachsenden Zahl von Molekeln MJ zusammengebracht wurde, oder umgekehrt auf je eine Molekel MJ eine zunehmende Zahl von Molekeln FeR_3 einwirkten. Wie leicht zu sehen ist, konnte in beiden Versuchsreihen höchstens ein Atom Jod in freiem Zustande abgeschieden werden. Da bei den einzelnen Versuchen die Molekulargewichte der betreffenden Körper in Milligrammen in Anwendung kamen, so konnte nach obiger Gleichung höchstens 1 Atom Jod in Milligrammen oder 0.12654 g frei werden; diese erfordern zur Bindung ein Molekulargewicht Natriumthiosulfat ausgedrückt in Milligrammen, entsprechend 10 ccm $^1/_{10}$ n-Natrium-

thiosulfatlösung. Der besseren Übersicht wegen wurde die Menge des freigewordenen Jodes ausgedrückt in Prozenten der höchsten theoretisch möglichen Menge desselben. Da 10 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung einem Atom freiem Jod oder 100 Prozenten entsprechen, so geschah diese Umrechnung einfach dadurch, dafs die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung mit 10 multipliziert wurde.

Die Beobachtungswerte und die daraus abgeleiteten Prozentzahlen sind unten tabellarisch zusammengestellt und die Prozentzahlen aufserdem der Übersichtlichkeit wegen in Kurven ausgedrückt.

Es sei hier darauf hingewiesen, dafs die Resultate der Titrierung mit unvermeidlichen und bisweilen nicht unerheblichen Fehlern behaftet sein werden. Dieselben sind zum Teil schon oben berührt worden; es gehört hierher das Weiterschreiten der Reaktion während der Titrierung, die Störung des Gleichgewichtszustandes durch Entziehung von freiem Jod, sei es nun durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder durch Bindung desselben mittelst Natriumthiosulfat, sowie durch Bildung von Natriumjodid beim Titrieren mit Thiosulfat. Sodann ist zu berücksichtigen, dafs bei der oft sehr geringen Menge an $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung, die zur Bindung des freien Jodes erforderlich war, die Ablesungsfehler schon ins Gewicht fallen. Die Versuchsfehler dürften jedoch im allgemeinen 1 % nicht überschreiten und nur in einzelnen Fällen einen gröfseren Betrag erreichen.

Der Einflufs der Zeit und der Masse auf den Verlauf der Reaktion.

Um den Einflufs der Zeit auf den Verlauf der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid näher kennen zu lernen, mufsten die Versuche bei einer Konzentration ausgeführt werden, bei der der Prozefs langsam genug verläuft, um hinreichend genau durch Messung verfolgt zu werden, und andererseits sollte auch wieder den Verhältnissen thunlichst Rechnung getragen werden, wie sie bei Anwendung der Methode zu analytischen Zwecken in der Regel vorliegen.

Vorversuche ergaben, dafs bei Anwendung von Eisenchlorid und Kaliumjodid in $^1/_{100}$ normaler Lösung der Verlauf der Reaktion sich noch bequem durch den Versuch verfolgen läfst. Es wurden daher die Verhältnisse so gewählt, dafs die aufeinander wirkenden Massen

$$x FeCl_3 + y KJ,$$

ausgedrückt in Milligrammen, in 100 ccm Gesamtvolumen der Lösung aufeinander einwirkten.

Zu diesem Zwecke wurden für je ein Äquivalent $FeCl_3$, bezw. KJ, 10 ccm der $^1/_{10}$ normalen Lösungen abgemessen und durch Zusatz von Wasser das Gesamtvolumen auf 100 ccm gebracht.

Auch diese Abmessungen geschahen ausnahmslos mittelst genauer Büretten.

Es zeigte sich bald, dafs die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Jodiden bei der gewählten Verdünnung der Lösungen unter Umständen eine erhebliche Zeit zur Erreichung eines Endzustandes bedarf, und so erschien es geboten, den zeitlichen Verlauf des Prozesses bei verschiedenen Massen der aufeinander wirkenden Stoffe festzustellen, um so die Endzustände kennen zu lernen und damit eine Vergleichung derselben untereinander zu ermöglichen.

Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten Kaliumjodid auf je ein Äquivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum.

Die nachstehenden Versuchsreihen wurden unternommen zu dem Zweck, die Wirkung festzustellen, welche ein Überschufs von Kaliumjodid auf den zeitlichen Verlauf und den Endzustand der Reaktion ausübt. Es wurden hierbei in Wechselwirkung gebracht:

$$FeCl_3 + xKJ = FeCl_2 + KCl + (x-1)KJ + J,$$

wobei x den Wert 1, 2, 3, 4, 5 und 10 hatte.

Die Ausführung geschah stets in der Weise, dafs 10 ccm Eisenchloridlösung (entsprechend 1 Mol. $FeCl_3$ in Milligrammen), sowie die gewünschte Menge Kaliumjodid in Lösung abgemessen, bezw. in fester Form abgewogen, und sodann durch Wasserzusatz das Gesamtvolum auf 100 ccm gebracht wurde. Hierbei wurde jedoch die Eisenchloridlösung erst mit der erforderlichen Menge Wasser verdünnt und dann erst Kaliumjodidlösung unter Umschwenken zugefügt, um eine Einwirkung der konzentrierteren Lösungen aufeinander zu vermeiden. Die Titrierung des ausgeschiedenen Jodes geschah hier durchweg „direkt“, also ohne vorheriges Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.

Zur Ersparung von Raum folgen nachstehend nur die Ergebnisse der Versuchsreihe I, bei welcher je eine Molekel Eisenchlorid und eine Molekel Kaliumjodid aufeinander einwirkten, in vollständiger Wiedergabe. Die Versuche der übrigen Reihen sind in entsprechender Weise angeordnet worden.

In der ersten Spalte findet sich unter „Zeit“ die Versuchsdauer in Stunden, bezw. Minuten angegeben, in der zweiten Spalte die

Anzahl der zur Bindung des abgeschiedenen Jodes verbrauchten CC $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung, in der dritten die Menge des freigewordenen Jodes, ausgedrückt in Prozenten der theoretisch möglichen höchsten Menge von einem Milligrammäquivalent Jod. Die vierte Spalte enthält die Differenz der in je zwei aufeinander folgenden Versuchen gefundenen Jodmenge in Prozenten freien Jodes; in der letzten Spalte findet sich die hieraus berechnete mittlere stündliche Reaktionsgeschwindigkeit in dem betreffenden Zeitintervall.

Versuchsreihe I.

$1 FeCl_3 : 1 KJ$.

10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 80 ccm H_2O + 10 ccm $^1/_{10}$ n-$FeCl_3$ = 100 ccm Volum.

Jodbestimmung: Durch direkte Titration.
Temperatur = 11°.

Zeit	CC $^1/_{10}$n-$Na_2S_2O_3$	Freies Jod in Proz. der der theoret. Menge	Zunahme an freiem Jod	Stündl. Zuwachs an freiem Jod.
15 Min.	2.79	27.9	27.9	111.6
30 „	3.20	32.0	4.1	16.4
1 St.	3.76	37.6	5.6	11.2
1.5 „	4.04	40.4	2.8	5.6
2 „	4.25	42.5	2.1	4.2
2.5 „	4 39	43.9	1.4	2.8
3 „	4.55	45.5	1.6	3.2
3.5 „	4.71	47.1	1.6	3.2
4 „	4.77	47.7	0.6	1.2
4.5 „	4.90	49.0	1.3	2.6
5 „	4.97	49.7	0.7	1.4
5.5 „	5.00	50.0	0.3	0.6
6 „	5.10	51.0	1.0	2.0
7 „	5.23	52 3	1.3	1.3
8 „	5.37	53.7	1.4	1.4
9 „	5.40	54.0	0.3	0.3
15 „	5.65	56.5	2.5	0.4
16 „	5.69	56.9	0.4	0.4
16.5 „	5.70	57.0	0.1	0.2
17 „	5.70	57.0	0.0	0.0
18 „	5.75	57.5	0.5	0.5
19 „	5.78	57.8	0.3	0.3
19.5 „	5.79	57.9	0.1	0.2
24 „	5.89	58.9	1.0	0.2
43 „	5.99	59.9	1.0	0.05
46 „	5.97	59.7	0.2	—

Es folgten nun die Versuchsreihen:

II. $1 FeCl_3 + 2KJ = 20ccm\ ^1/_{10}n\text{-}KJ + 70ccm\ H_2O + 10ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
III. $1 FeCl_3 + 3KJ = 30ccm\ ^1/_{10}n\text{-}KJ + 60ccm\ H_2O + 10ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
IV. $1 FeCl_3 + 4KJ = 40ccm\ ^1/_{10}n\text{-}KJ + 50ccm\ H_2O + 10ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
V. $1 FeCl_3 + 5KJ = 50ccm\ ^1/_{10}n\text{-}KJ + 40ccm\ H_2O + 10ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VI. $1 FeCl_3 + 10KJ = 50ccm\ ^1/_{5}n\text{-}KJ + 40ccm\ H_2O + 10ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.

Die Ergebnisse aller sechs Versuchsreihen sind nachstehend tabellarisch zusammengestellt, und zwar enthält die erste Tabelle die bei verschiedener Versuchsdauer und verschiedener Masse des Kaliumjodids durch ein und dieselbe Menge Eisenchlorid in Freiheit gesetzten Mengen Jod, ausgedrückt in Prozenten der theoretisch höchsten möglichen Menge von 1 Atom Jod auf 1 Mol. Eisenchlorid, hier also von 1 Milligramm-Atom Jod oder 0.12654 g.

In der zweiten Tabelle findet sich der hieraus (entsprechend wie oben bei Versuchsreihe I) berechnete stündliche Zuwachs an freiem Jod, ebenfalls ausgedrückt in Prozenten der theoretischen Menge von 1 Atom Jod auf 1 Mol. Eisenchlorid.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge.

Auf je 1 Mol. Eisenchlorid:

Zeit	1KJ	2KJ	3KJ	4KJ	5KJ	10KJ
15 Min.	27.9	50.4	62.5	74.5	79.7	93.4
30 „	32.0	54.4	67.1	79.0	85.5	95.8
1 St.	37.6	59.8	73.9	82.8	89.6	96.5
1.5 „	40.4	63.7	78.5	85.4	—	—
2 „	42.5	66.1	81.4	87.7	92.4	96.1
3 „	45.5	69.5	85.4	89.9	94.7	—
4 „	47.7	72.5	87.1	91.4	—	—
5 „	49.7	73.8	87.3	92.4	94.8	—
6 „	51.0	75.6	87.7	92.6	94.3	96.0
7 „	52.3	76.3	89.8	92.6	—	-
8 „	53.7	76.9	90.5	93.4	—	96.0
15 „	56.5	—	—	—	—	95.8
16 „	56.9	82.3	—	—	95.1	—
17 „	57.0	83.2	92.0	93.8	—	—
18 „	57.5	83.3	—	—	—	—
19 „	57.8	—	91.8	—	—	—
22 „	—	—	—	93.8	—	—
24 „	58.9	—	91.7	94.1	—	—
41 „	—	86.1	—	—	—	96.0
42 „	—	86.5	—	—	--	96.1
43 „	59.9	—	—	—	—	—

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge.

Auf je 1 Mol. Eisenchlorid:

Für das Zeitintervall	1KJ	2KJ	3KJ	4KJ	5KJ	10KJ
0—15 Min.	111.6	201.6	250.0	298.0	318.8	373.6
15—30 „	16.4	16.0	18.4	18.0	23.2	9.6
30′—1 St.	11.2	10.8	13.6	7.6	8.2	1.4
1—1.5 „	5.6	5.8	9.2	5.2	2.8	—0.4
1.5—2 „	4.2	4.8	5.8	4.6		
2—3 „	3.0	3.4	4.0	2.2	2.3	
3—4 „	2.2	3.0	1.7	1.5	0.05	—0.02
4—5 „	2.0	1.3	0.2	1.0		
5—6 „	1.3	1.8	0.4	0.2	0 5	
6—7 „	1.3	0.7	2.1	0.0	—	0.0
7—8 „	1.4	0.6	0.7	0.8	0.08	0.0
8—15 „	0.4	0.6		0.04		—0.03
15—16 „	0.4		0.1			
16—17 „	0.1	0.8			—	0.0
17—18 „	0.5	0.1	—0.1		—	0.0
18—19 „	0.3			0.0	—	0.0
19—22 „	0.2	0.1	—0.02		—	
22—24 „				0.15	—	0.0
24—41 „			—	—	—	0.0
41—42 „	0.05	0.4	—	—	—	0.1
42—43 „		—	—	—	—	—

Es heifst das also, dafs die Abscheidung des freien Jods innerhalb des angegebenen Zeitintervalls für jede Stunde um die beigesetzte Anzahl Prozente der theoretischen Menge (von 1 Atom J auf 1 Mol. $FeCl_3$) zunehmen würde, wenn der Prozefs in der gleichen Schnelligkeit weiter verliefe. So werden bei einem Verhältnis von $1FeCl_3 : 3KJ$ in 15 Minuten schon 62.5% des Jodes frei, bei unverminderter Schnelligkeit des Weiterschreitens der Reaktion in einer Stunde also $4 \times 62.5 = 250.0$% hypothetisch; die höchste mögliche Abscheidung von 100% wäre erreicht, wie sich aus der Proportion

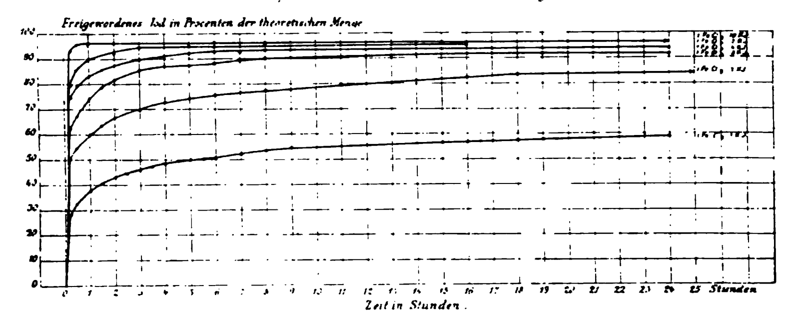
$$60' : 250 = x : 100; \quad x = 24'$$

ergiebt, in 24 Minuten, der Prozefs also schon in dieser Zeit beendet, wenn er mit der Geschwindigkeit, die er in der ersten Viertelstunde besitzt, bis zur vollständigen Umsetzung verliefe.

Übersichtlicher als mittelst der Tabellen lassen sich die Ergebnisse der Versuche durch Kurven darstellen. Die nachstehende

Kurventafel enthält als Abscissen die Zeitdauer der Versuche in Stunden, als Ordinaten die Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretisch höchsten Menge; die je einer Versuchsreihe angehörenden Punkte sind durch Linien verbunden.

Kurventafel I.



Wie die Kurven leicht erkennen lassen, geht die Reaktion in der ersten Zeit am schnellsten vorwärts, um sich dann zu verlangsamen uud nach längerer oder kürzerer Zeit einen Endzustand zu erreichen. Der Verlauf ist um so rascher und der Endzustand wird um so bälder erreicht, je gröfser der Überschufs an Kaliumjodid ist.

Es ist nun in diesen Versuchsreihen, wie leicht zu sehen, neben dem Einflufs der Zeit auch jener der wechselnden Massen von Kaliumjodid enthalten, und es konnten daher die Endzustände für letztere den Tabellen entnommen werden, wobei der Gleichmäfsigkeit wegen die für 18 Stunden beobachteten Zahlen gewählt wurden. Ergänzt wurden die Reihen durch fernere Ermittelung der Endzustände für für 1.25—1.5—1.75—2.5—6—7—8—9 und 50 Molekeln Kaliumjodid, ebenfalls für je 18 Stunden.

I. $1 FeCl_3 + 1.25 KJ = 12.5 ccm\,^1/_{10}n\text{-}KJ + 77.5 ccm\,H_2O + 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
II. $1 FeCl_3 + 1.5\ KJ = 15.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}KJ + 75.0 ccm\,H_2O + 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
III. $1 FeCl_3 + 1.75 KJ = 17.5 ccm\,^1/_{10}n\text{-}KJ + 72.5 ccm\,H_2O + 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
IV. $1 FeCl_3 + 2.5\ KJ = 25.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}KJ + 65.0 ccm\,H_2O + 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
V. $1 FeCl_3 + 6.0\ KJ = 60.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}KJ + 30.0 ccm\,H_2O + 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VI. $1 FeCl_3 + 7.0\ KJ = 70.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}KJ + 20.0 ccm\,H_2O + 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VII. $1 FeCl_3 + 8.0\ KJ = 80.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}KJ + 10.0 ccm\,H_2O + 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VIII. $1 FeCl_3 + 9.0\ KJ = 90.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}KJ + 10.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
IX. $1 FeCl_3 + 50\ KJ = 8.2785\ g\ KJ + 90.0 ccm\,H_2O + 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.

Bei Anwendung von einer Molekel Eisenchlorid

auf Mol. KJ (Zeit 18 St.)	Ausgeschiedenes Jod in Proz. der theor. Menge	Differenz	Zunahme an freiem Jod für je 1 Molekel KJ, in Proz. d. theor. Menge.
1 KJ	57.5	57.5	29.6
1.25 „	64.9	7.4	29.6
1.5 „	72.3	7.4	24.8
1.75 „	78.5	6.2	19.2
2 „	83.3	4.8	10.0
2.5 „	88.3	5.0	7.4
3 „	92.0	3.7	1.8
4 „	93.8	1.8	1.3
5 „	95.1	1.3	0.2
6 „	95.3	0.2	0.1
7 „	95.4	0.1	1.1
8 „	96.5	1.1	—0.1
9 „	96.4	—0.1	—0.4
10 „	96.0	—0.4	0.01
50 „	96.6	0.6	

Das erste Äquivalent KJ ruft also in 18 Stunden eine Abscheidung von 57.5 % der theoretischen Menge an freiem Jod hervor, ein weiterer Zusatz von 0.25 Äquivalent KJ erhöht diese Zahl um 7.4, also für ein ganzes Äquivalent um $4 \times 7.4 = 29.6$ %; ebenso wirkt das nächste 0.25 Äquivalent, während das dritte nur um 6.2, bezw. 24.8 %, das vierte um 4.8, bezw. 19.2 % den Umsatz vermehrt. Es müfste also die Reaktion schon mit etwas weniger als 2 Mol. KJ auf 1 Mol. $FeCl_3$ beendet sein, wenn der Zusatz des zweiten Äquivalentes ebenso wirkte, wie der des ersten; bliebe die Wirkung, welche die über 1 Äquivalent hinaus zunächst zugesetzten 0.25 Äquivalent KJ ausüben (=7.4 % J), auch für die weiteren Zugaben an Kaliumjodid gleich, so würden $1 + (6 \times 0.25)$ oder 2.5 Äquivalent KJ ergeben $57.5 + (6 \times 7.4) = 101.9$ % J, es würde also ein Zusatz von 2.5 Mol. KJ zur Vollendung der Reaktion genügen.

In Wahrheit jedoch nimmt, wie die Tabelle zeigt, der fördernde Einflufs eines Überschusses an Kaliumjodid auf den Verlauf des Prozesses rasch ab und ist von 6 Mol. KJ an verschwindend. Es läfst sich dies namentlich an der Kurve auf Kurventafel V (siehe die Fortsetzung dieser Abhandlung im folgdenden Hefte Nr. 6) erkennen.

Auch ergiebt sich, dafs selbst mit einem sehr grofsen Überschufs von Kaliumjodid die theoretische Menge an freiem Jod in neutraler Lösung nicht erreicht wird.

Verlauf der Reaktion bei Überschufs von Eisenchlorid.

Die Ausführung der Versuche geschah analog wie bei obigen Reihen. Die Jodbestimmung mufste hier durchweg durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff ausgeführt werden, da andernfalls der Prozefs sehr merkbar weiterging.

Folgende Versuchsreihen wurden ausgeführt:

I. 1KJ + $1FeCl_3$ schon oben ausgeführt.
II. 1KJ + $2FeCl_3$ = 10ccm$^1/_{10}$n-KJ + 70.0 ccmH_2O + 20.0 ccm$^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
III. 1KJ + $3FeCl_3$ = 10ccm$^1/_{10}$n-KJ + 60.0 ccmH_2O + 30.0 ccm$^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
IV. 1KJ + $4FeCl_3$ = 10ccm$^1/_{10}$n-KJ + 50.0 ccmH_2O + 40.0 ccm$^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
V. 1KJ + $5FeCl_3$ = 10ccm$^1/_{10}$n-KJ + 40.0 ccmH_2O + 50.0 ccm$^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
VI. 1KJ + $10FeCl_3$ = 10ccm$^1/_{10}$n-KJ + 43.2 ccmH_2O + 46.8 ccm$^1/_{10}$n-$FeCl_3$-lösung (in 10 ccm 0.11936 g Fe enthaltend).

Die Zusammenstellung der Resultate geschah in derselben Weise wie bei den früheren Versuchen.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von einer Molekel Kaliumjodid auf:

Zeit	$1FeCl_3$	$2FeCl_3$	$3FeCl_3$	$4FeCl_3$	$5FeCl_3$	$10FeCl_3$
15 Min.	27.9	37.1	43.7	51.1	53.0	68.9
30 Min.	32.0	41.0	50.7	55.4	59.8	71.4
1 St.	37.6	49.0	58.9	66.8	67.3	77.5
1.5 St.	40.4	53.3	—	—	—	—
2 „	42.5	55.0	62.3	69.8	72.5	80.5
3 „	45.5	59.7	65.4	71.6	75.9	84.3
4 „	47.7	62.0	69.4	73.7	78.0	86.6
5 „	49.7	62.1	72.2	75.5	81.0	89.1
6 „	51.0	63.3	73.8	76.3	85.1	90.0
8 „	53.7	—	76.4	79.0	86.9	91.3
8.5 „	—	65.8	—	—	—	—
16 „	56.9	—	—	—	—	94.8
17 „	57.0	69.0	77.1	86.0	89.5	—
18 „	57.5	—	—	85.9	90.3	—
23 „	—	71.2	—	—	—	—
24 „	58.9	—	—	—	90.3	96.8
25 „	—	—	77.6	—	—	—
42 „	—	73.1	—	—	—	—
43 „	59.9	—	—	—	92.8	—
65 „	—	—	—	91.5	—	—
72 „	—	—	86.6	—	—	—

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde, und Prozente der theoretischen Menge.

Auf je 1 Mol. Kaliumjodid:

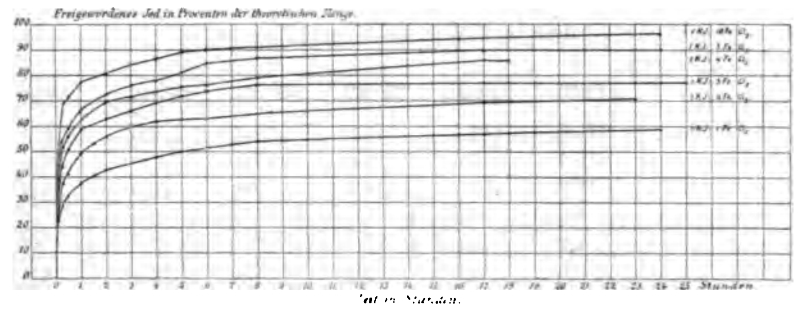
Für das Zeitintervall	$1FeCl_3$	$2FeCl_3$	$3FeCl_3$	$4FeCl_3$	$5FeCl_3$	$10FeCl_3$
0—15 Min.	111.6	148.4	174.8	204.4	212.0	275.6
15—30 „	16.4	15.6	28.0	17.2	27.2	10.0
30'—1 St.	11.2	16.0	16.4	2.8	15.0	12.2
1—1.5 „	5.6	8.6	3.4	3.0	5.2	3.0
1.5—2 „	4.2	3.4				
2—3 „	3.0	4.7	3.1	1.8	3.4	3.8
3—4 „	2.2	2.3	4.0	2.1	2.1	2.3
4—5 „	2.0	0.1	2.8	1.8	3.0	2.5
5—6 „	1.3	1.2	1.6	0.8	4.1	0.9
6—8 „	1.3	1.0	1.3	1.3	0.9	0.6
8—16 „	0.4	0.4	0.08	0.7	0.28	0.4
16—17 „	0.1					
17—18 „	0.5	0.3	0.06	—0.1	0.8	0.25
18—23 „	1.4			0.1	0.0	
23—24 „						
24—25 „	0.05	0.1	0.19		0.1	
25—42 „						
42—65 „						
42—72 „						

Die Unregelmäfsigkeiten, welche die Zahlen der Tabellen an einigen Stellen zeigen, sind erklärlich aus der Schwierigkeit der Bestimmung des freien Jodes, indem beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff der Prozefs während der Dauer des Ausschüttelns weitergeht und überdies eine Störung des jeweiligen Gleichgewichtszustandes durch die Entziehung von freiem Jod aus der Lösung eintreten mufs. Immerhin aber geht aus den gewonnenen Zahlen und aus den sie darstellenden Kurven zweifellos hervor, dafs auch hier der Prozefs im Anfang am raschesten verläuft und dann sich verlangsamt, um schliefslich in einen Endzustand überzugehen. Der beschleunigende Einflufs von Eisenchlorid im Überschufs auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion, sowie den Endzustand ist etwas geringer als derjenige von Jodkalium, wie namentlich eine vergleichende Betrachtung der betreffenden Kurventafeln zeigt.

Auch hier wurden zur Ermittelung des Einflusses der Masse auf den Endzustand den vorhergehenden Tabellen die Endwerte entnommen und durch Bestimmung einer Anzahl zwischenliegender Punkte ergänzt.

Kurventafel II.

Einfluss eines Ueberschusses an Eisenchlorid.



Zeit in Stunden.

Es wurden so bestimmt die Endpunkte der Reaktionen zwischen je einer Molekel Kaliumjodid und 1.25—1.5—1.75—6—7—8—9—15 und 20 Molekeln Eisenchlorid bei einem Gesamtvolum von 100 ccm.

I. 1KJ + 1.25$FeCl_3$ = 10ccm $^1/_{10}$n-KJ + 77.5ccmH_2O + 12.5ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
II. 1KJ + 1.5 $FeCl_3$ = 10ccm $^1/_{10}$n-KJ + 75.0ccmH_2O + 15.0ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
III. 1KJ + 1.75$FeCl_3$ = 10ccm $^1/_{10}$n-KJ + 72.5ccmH_2O + 17.5ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
IV. 1KJ + 6.0 $FeCl_3$ = 10ccm $^1/_{10}$n-KJ + 30.0ccmH_2O + 60.0ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
V. 1KJ + 7.0 $FeCl_3$ = 10ccm $^1/_{10}$n-KJ + 20.0ccmH_2O + 70.0ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
VI. 1KJ + 8.0 $FeCl_3$ = 10ccm $^1/_{10}$n-KJ + 10.0ccmH_2O + 80.0ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
VII. 1KJ + 9.0 $FeCl_3$ = 10ccm $^1/_{10}$n-KJ + 90.0ccm $^1/_{10}$n-$FeCl_3$.
VIII. 1KJ + 15.0$FeCl_3$ = 10ccm $^1/_{10}$n-KJ + 42.1ccmH_2O + 47.9ccm$FeCl_3$-lösung (in 10 ccm 0.17 504 g Fe enthaltend).
IX. 1KJ + 20.0$FeCl_3$ = 10ccm $^1/_{10}$n-KJ + 26.1ccmH_2O + 63.9ccm$FeCl_3$-lösung (in 10 ccm 0.17 504 g Fe enthaltend).

Bei Anwendung von einer Molekel Kaliumjodid:

Auf **Mol. $FeCl_3$** (Zeit 18 Stunden)	Ausgeschiedenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge	Zunahme an freiem Jod für je 1 Molekel $FeCl_3$, in Prozenten d. theor. Menge
1 $FeCl_3$	57.5	57.5
1.25 „	62.2	18.8
1.5 „	65.6	13.6
1.75 „	67.1	6.0
2 „	69.0	7.6
3 „	77.1	8.1
4 „	85.9	8.8
5 „	90.3	4.4
6 „	90.8	0.5
7 „	92.5	1.7
8 „	94.3	1.8
9 „	94.6	0.3
10 „	95.3	0.7
15 „	99.0	0.7
20 „	99.95	0.19

Die Förderung der Reaktion durch Zusatz überschüssiger Mengen von Eisenchlorid ist demnach zunächst etwas geringer, als jene durch einen Überschufs an Kaliumjodid, so dafs beispielsweise durch 3KJ auf $1FeCl_3$ 92% der theoretischen Menge an Jod freigemacht werden, durch $3FeCl_3$ auf 1KJ jedoch nur 77.1%; bei einem stärkeren Überschufs an Eisenchlorid schreitet sie jedoch weiter vor und erreicht bei 1KJ: $20FeCl_3$ die theoretische Grenze, während selbst bei $1FeCl_3$: 50KJ im Endzustand nur 96.6% erreicht werden.

Besonders deutlich tritt dieses Verhalten in den in der Fortsetzung dieser Abhandlung, welche im nächsten Hefte dieser Zeitschrift erscheint, enthaltenen Kurven (Tafel V, im zweiten Teile dieser Arbeit) hervor.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1893.

Kritische Präparatenstudien.

Von

S. P. L. Sörensen.

Bei der Anleitung der Studierenden in den Übungslaboratorien für präparative, anorganische Chemie vermifst man oft dazu geeignete Hülfsmittel. Freilich findet sich fast kein Präparat in der anorganischen Chemie, für welches man nicht eine, oder mehrere vollständig zuverlässige Darstellungsweisen hat, doch sind diese Methoden öfters in Hinblick auf andere Zwecke, teils technische, teils analytische, ausgearbeitet, und teils in der Absicht, Material für die Atomzahlbestimmungen zu verschaffen. Daraus folgt indessen, dafs selbst, wenn die Methode bei präparativen Übungen angewandt werden kann, eine kritische, experimentelle Untersuchung und mögliche Umarbeitung mit eben diesem Zweck vor Augen, oft grofsen Wert sowohl für den Lehrer, als den Schüler haben würde.

Von einer solchen Methode mufs nämlich gefordert werden, dafs sie nicht zu verwickelt und nicht zu teuer ist und doch eine verhältnismäfsig gute Ausbeute von reinem, oder doch zu allen gewöhnlichen Anwendungen hinlänglich reinem Präparate giebt. Da indessen mehrere neuere Lehrbücher in der Präparation, z. B. der kürzlich erschienene Teil von Bender und Erdmann: „*Chemische Präparatenkunde*“, sich gar nicht auf Kritik einlassen, sondern nur eine, bisweilen ausreichende, bisweilen ziemlich mangelhafte Auswahl von den vorhandenen Methoden anführen, einfache zugleich mit weitläufigen, veraltete und neue, so sind diese Lehrbücher zunächst Handbücher in der Präparationslitteratur, die dem Lehrer von grofsem Nutzen sein können, doch müssen die Verfahrungsweisen von diesem erst gesiebt werden, bevor der Schüler sie benutzen kann. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die gegenwärtigen und folgenden Arbeiten ausgeführt.

I. Über die Darstellung reiner Nickel- und Kobaltverbindungen.

Die im Handel vorkommenden, technisch reinen Nickel- und Kobaltverbindungen sind gewöhnlich sehr unrein. Als die wichtigsten Unreinheiten können Blei, Kupfer, Arsenik, Eisen, Aluminium, Zink, Mangan, alkalische Erden und Kieselsäure samt Kobalt in den Nickel-

präparaten und Nickel in den Kobaltpräparaten genannt werden. Letztere sind die wichtigsten Verunreinigungen, denn, während die übrigen sich verhältnismäfsig leicht entfernen lassen, ist es oft eine schwierige Sache, die letzte Spur des Kobalts in einer Nickelverbindung oder die letzte Spur von Nickel in einer Kobaltverbindung zu entfernen. Die Arbeiten über die Trennung des Nickels und Kobalts haben deshalb besonders Interesse; ich will in Kürze die wichtigsten Methoden nennen, die man in dieser Richtung angewandt, ehe ich diejenige Reinigungsmethode für Nickel- und Kobaltverbindungen anführe, die ich am zweckmäfsigsten gefunden habe.

Laugier [1] benutzt das Verhältnis, dafs eine ammoniakalische Lösung von Nickeloxalat und Kobaltoxalat beim Stehen bis zum Verdampfen des Ammoniaks erst das Nickel- und danach das Kobaltsalz ausscheidet. Die Methode giebt verhältnismäfsig gute Resultate, sie liefert fast reines Kobaltsalz, während das Nickelsalz nicht leicht in reinem Zustande auf diese Weise gewonnen werden kann. Das Verfahren erfordert indessen so viel Zeit, dafs es allein aus diesem Grunde ungern angewandt wird.

E. T. Anthon [2] benutzt den Umstand, dafs Ferridsalze durch Nickelhydroxyd, Nickelsalze durch Kobaltohydroxyd gefällt werden. Diese Methode kann angewandt werden, um Kupfer und Eisen zu entfernen, indem diese sich, wenn man mit Natriumhydroxyd in Anteilen fällt, zuerst ausscheiden, aber es gelingt nicht, Nickel, Kobalt und Zink auf diese Art zu trennen.

N. W. Fischers [3] Methode, Nickel und Kobalt mittelst Kaliumnitrit zu trennen, ist viel benutzt worden. Zimmermann [4] hat sie sowohl zur Darstellung reiner Kobaltsalze als zur Reinigung von Nickelsalzen angewandt; die Methode eignet sich aber nicht zu gewöhnlichen, präparativen Zwecken wegen der grofsen Menge Kaliumnitrit, die man anwenden mufs, um jede Spur des Kobalts abzuscheiden.

Heinrich Roses [5] Methode, eine Lösung von Nickel- und Kobaltchlorür in schwacher Salzsäure mit Chlor zu sättigen und danach Kobaltidhydroxyd mit Baryumkarbonat abzuscheiden, hat man besonders zu analytischen Zwecken angewendet, doch bemerkt Rose später selbst,[6] dafs das aus dem Filtrate von Kobaltidhydroxyd ge-

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [1818] **9**, 267. — [2] *Büchners Repert.* [1837] **9**, 44.
[3] *Pogg. Ann.* [1847] **72**, 477. — [4] *Lieb. Ann.* [1886] **232**, 324.
[5] *Pogg. Ann.* [1847] **71**, 545.
[6] Citat in *Zeitschr. anal. Chem.* [1866] **5**, 84, nach H. Roses *Handb. anal. Chem.* 6. Aufl. **2**, 143.

wonnene Nickel noch eine Spur von Kobalt enthält, das mit Kaliumnitrit nachgewiesen werden kann. FR. GAUHE[1] bestätigt dieses. Bei einer Präparation, bei der es sich um gröfsere Mengen handelt, wird die Methode deshalb nicht sehr anwendbar sein; sie ist doch von R. SCHNEIDER[2] zur Darstellung reinen Nickelmaterials für Atomzahlbestimmungen benutzt worden.

LIEBIGS[3] Methode mit den verschiedenen Modifikationen[4] beruht, wie bekannt, auf Verwandlung des Kobalts zu Kobaltidcyankalium, während Nickel keine analoge Verbindung bildet. Es ist selbstverständlich, dafs man diese Methode in der Regel ungern zu präparativen Zwecken verwendet, wenn das Ziel nicht gerade Kobaltidcyankalium ist, weil sie die Anwendung zu grofser Mengen Cyankaliums erfordert. ZIMMERMANN[5] hat sie jedoch zur Darstellung reinen Kobaltmaterials für Atomzahlbestimmungen benutzt.

FR. CLAUDET[6] stellt Chloropurpureokobaltchlorid dar, indem er eine ammoniakalische, salmiakhaltige Lösung von Kobaltchlorür durch Stehenlassen unter Zutritt der Luft oxydiert, worauf das Purpureochlorid durch Kochen mit Salzsäure niederfällt. Das abgeschiedene Salz kann durch warmes, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertes Wasser umkrystallisiert werden. CLAUDET erwähnt, dafs man diese Methode zur Darstellung reiner Kobaltsalze benutzen könnte. Die Methode ist später von vielen benutzt worden, z. B. von R. SCHNEIDER[7] zur Darstellung von Material für Atomzahlbestimmungen und von CLEMENS WINKLER[8] zum selben Zwecke. FR. ROSE[9] hat die näheren Verhältnisse, worunter der Prozefs verläuft, ausführlich studiert. Die Methode ist gut und giebt mit den verschiedenen Änderungen, die ich unten näher erwähnen werde, eine vorzügliche Ausbeute.

PATERA[10] trennt Nickel und Kobalt auf folgende Weise: Die vollständig neutrale Lösung von Nickel- und Kobaltsalz wird mit Chlorkalk digeriert, wodurch Kobalt oxydiert wird und sich ausscheidet, während das Nickel erst oxydiert wird, wenn man mehr Chlorkalk hinzusetzt, als zum Oxydieren alles Kobalts nötig ist.

---

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* [1866] **5**, 84. — [2] *Pogg. Ann.* [1857] **101**, **387**.
[3] *Lieb. Ann.* [1842] **41**, 291 und [1848] **65**, 244.
[4] *Lieb. Ann.* [1849] **70**, 256 und [1853] **87**, 128.
[5] *Lieb. Ann.* [1886] **232**, 324. — [6] *Lieb. Ann.* [1851] **80**, 278.
[7] *Pogg Ann.* [1857] **101**, 387. — [8] *Zeitschr. anal. Chem.* [1867] **6**, 18.
[9] *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen* [1871].
[10] *Journ. pr. Chem.* [1856] **67**, 21.

Es ist unmöglich, auf diese Weise reines Kobaltidoxyd darzustellen, es scheiden sich immer zugleich kleine Mengen Nickeloxyd ab; dagegen kann man nach diesem Prinzip reine Nickelverbindungen darstellen. CLEMENS WINKLER[1] hat auf diese Weise, um reine Nickelverbindungen für Atomzahlbestimmungen zu gewinnen, durch fraktioniertes Oxydieren mit Chlorkalk jede Spur von Kobalt abgeschieden, aber er hat, um dieses zu erreichen, zugleich mehr als die Hälfte vom Nickel fällen müssen, so daſs diese Methode sich nicht zu gewöhnlicher Anwendung eignet.

LEWIS THOMPSON[2] setzt zu einer schwach salzsauren Lösung von Nickel- und Kobaltchlorür Calciumchlorid und Ammoniumchlorid, erwärmt, verdünnt mit Wasser und setzt dann eine Lösung von Ammoniumkarbonat hinzu, alles in bestimmten Verhältnissen. Bei der Erwärmung zum Kochen scheidet sich unter diesen Umständen Calciumkarbonat und Kobaltkarbonat aus, während das Nickel in der Lösung bleibt. Die Methode kann gar nicht angewandt werden, um reine Kobaltverbindungen darzustellen, es werden immer kleine Mengen Nickel mitgefällt. Dagegen glückt es einigermaſsen, das Nickelsalz vom Kobalt zu befreien, doch kobaltfrei habe ich, selbst bei Wiederholung des Prozesses, das Nickelsalz nicht erhalten können. Eine fernere Unannehmlichkeit bei dieser Methode ist die groſse Menge von Calciumsalzen, die man einführt, und diese werden, worauf besonders O. L. ERDMANN[3] aufmerksam gemacht, schwierig entfernt. Die Methode ist deshalb nicht besonders empfehlenswert.

In seiner schönen Arbeit über Kobaltammoniakverbindungen sagt FR. ROSE,[4] daſs, wenn man Kobaltchlorürlösung, welche kleine Mengen Nickelchlorür enthält, mit starkem Ammoniakwasser behandelt, sich die Hauptmenge vom Nickel in dem Niederschlage findet, der aus Kobaltchlorürammoniak und der entsprechenden Nickelverbindung ($NiCl_2$, $6NH_3$) besteht. Durch Umkrystallisation unter dem Zutritt der Luft kann das Nickelsalz von jeder Spur des Kobalts befreit werden. Wie unten näher auseinandergesetzt werden soll, kann diese Methode, auf passende Weise geändert, zur Darstellung von absolut reinen Nickelverbindungen benutzt werden.

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* [1867] **6**, 18.
[2] Ref. in *Chem. Centralbl.* [1863] 954 nach *Le Technologiste* [1863] 337.
[3] *Journ. pr. Chem.* [1866] **97**, 385.
[4] *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen* [1871] 27.

Antony Guyard [1] giebt eine Methode zur Trennung des Nickels vom Kobalt an, die auf der verschiedenen Auflöslichkeit der Schwefelmetalle in Cyankalium beruht, indem das Schwefelnickel sich auflöst, während Schwefelkobalt in kalten, verdünnten Lösungen von Cyankalium unlöslich ist. Die Methode eignet sich besser zur Darstellung reiner Kobaltverbindungen, als zum Reinigen der Nickelsalze. Um aber alles Schwefelnickel aufzulösen, mufs man einen nicht geringen Überschufs von Cyankalium hinzusetzen, wodurch man Verlust an Kobalt erleidet. Die Methode kann durchaus nicht mit der Purpureochloridmethode verglichen werden.

Dirvell [2] giebt folgende Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt an: Zu einer wässerigen Lösung des Nitrats oder des Sulfats setzt man einen grofsen Überschufs von einer in der Kälte gesättigten Lösung von Phosphorsalz, gemischt mit einer Lösung von Ammoniumdikarbonat. Dadurch entsteht ein blauer Niederschlag; das Gemisch erwärmt man langsam zum Kochen, und wenn der Ammoniakgeruch stark geworden, setzt man ein paar Kubikcentimeter Ammoniakwasser zur Flüssigkeit hinzu, wodurch der gröfste Teil des Niederschlages sich löst. Darauf wird zum Kochen erwärmt, wobei das Kobaltoammoniumphosphat sich abscheidet, während das Nickelsalz in der Lösung bleibt. Eine Unannehmlichkeit bei dieser Methode ist der sehr grofse Verbrauch von Phosphorsalz, doch, wie später erwähnt, kann man diesen beschränken und das Phosphorsalz durch Natriumphosphat und Ammoniumchlorid ersetzen und doch ein zufriedenstellendes Präparat und eine gute Ausbeute erhalten.

G. Delvaux [3] hat einige früher vorgeschlagene Methoden kombiniert, die eine von R. Phillips und F. Pisani, [4] die andere von A. Terreil, [5] zur Trennung von Nickel und Kobalt. Zur Lösung beider Metalle setzt man einen Überschufs von Ammoniak und danach Kaliumpermanganat bis zur deutlich violetten Färbung; dadurch oxydiert sich das Kobalt zu Kobaltidammoniakverbindungen, die durch Zusatz von Kaliumhydroxyd nicht gefällt werden, wogegen das Nickel sich dadurch vollständig als Hydroxyd abscheidet. Das Nickelhydroxyd und die Manganhydroxyde werden abfiltriert, ein paarmal gewaschen, dann in Salzsäure aufgelöst und die Operationen noch einmal wiederholt. Zuletzt trennt er Nickel von Mangan durch Lösung in Salzsäure, Übersättigung mit Ammoniak und langes Stehenlassen an der Luft.

---

[1] *Bull. soc. chim.* [1876] **25**, 509. — [2] *Compt. rend.* [1879] **89**, 903.
[3] *Compt. rend.* [1881] **92**, 723. — [4] *Compt. rend.* [1857] **45**, 349.
[5] *Bull. soc. chim.* [1866] **5**, 88.

Das Mangan scheidet sich vollständig in Form höherer Manganoxyde ab. Die Methode ist beschwerlich, und zur Darstellung reiner Kobaltsalze mufs die Purpureochloridmethode absolut vorgezogen werden. Zur Reinigung der Nickelsalze ist DELVAUX' Weise brauchbar, doch langwierig, sie giebt eine gute Ausbeute von vollständig reinem Nickelsalz (siehe später).

ILINSKI und G. v. KNORRE[1] geben eine Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt an, die darauf beruht, dafs die Chloride oder Sulfate von diesen beiden Metallen in Lösungen, die reichlich freie Salzsäure oder Essigsäure enthalten, sich einer Auflösung von α-Nitroso-β-naphthol in Essigsäure gegenüber verschieden verhalten, indem sich Kobalt als Kobaltidverbindung abscheidet, während das Nickelsalz in der Auflösung bleibt. Diese Methode ist ganz vorzüglich, um kleine Mengen Kobalt in Nickelsalzen nachzuweisen (siehe später), doch allein deswegen unpraktisch für präparative Zwecke, da man einen Überschufs von α-Nitroso-β-naphthol benutzen mufs, um die Kobaltverbindung vollständig zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Nickel.

Das Material, wovon ich ausgegangen bin, ist Nickel in Würfeln, die ca. 90% Nickel und Unreinheiten: Spuren von Blei, viel Kupfer (5—6%), etwas Kobalt (1—2%), wenig Zink, Eisen und Aluminium, Spuren von Mangan, Spuren von Calcium samt Kohle und etwas Kieselsäure enthalten. Zu jedem Versuche sind 10 g Würfelnickel in Arbeit genommen. Dasselbe wird in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, der Überschufs der Säure verdampft, das Nickelnitrat in Wasser gelöst und von Kohle und Kieselsäure abfiltriert. Welchen Reinigungsprozessen die Auflösung unterworfen werden mufs, beruht auf den Eigenschaften der Verbindung, in welcher Gestalt man zuletzt das Nickel ausscheidet. Je schneller diese Verbindung umkrystallisiert werden kann, desto einfacher werden die Reinigungsprozesse. Nach vielen Versuchen habe ich es schliefslich am zweckmäfsigsten gefunden, das Nickel a) als Ammoniumnickelsulfat ($NiSO_4$, Am_2SO_4, 6aq) oder b) als Nickelchlorürammoniak ($NiCl_2$, $6NH_3$) auszuscheiden.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1885] Jahrg. 18, 699.

a) Darstellung des Ammoniumnickelsulfats.

LEWIS THOMPSON[1] empfiehlt zur Trennung von Nickel und Kobalt auf der einen Seite, von Zink, Mangan, Eisen und Kupfer auf der anderen, reichlich Ammoniumsulfat zu der warmen, schwach sauren Lösung der Sulfate hinzuzusetzen; man findet dann nach der Abkühlung Nickel und Kobalt als Doppelsulfate ausgeschieden während die anderen Metalle gelöst bleiben. Ferner empfiehlt KÜNZEL[2] Nickel und Kobalt technisch dadurch zu trennen, dafs Ammoniumnickelsulfat leichter als das entsprechende Kobaltsalz aus einer schwach sauren Lösung von Ammoniumsulfat auskrystallisiert. Ich habe versucht, durch Umkrystallisation auf die unten erwähnte Weise aus einem Gemenge von 50 g Ammoniumnickelsulfat mit 2 g von jedem der entsprechenden Salze von Kupfer, Kobalt, Zink und Mangan das Nickelsalz in reinem Zustande darzustellen. Es zeigte sich, dafs das Mangan nach 1—2 Umkrystallisationen verschwunden war, dagegen fanden sich Spuren von Zink und Kupfer, sowie auch ein wenig Kobalt in dem Nickelsalze selbst nach 3 Umkrystallisationen. Vor der Ausscheidung des Doppelsulfats mufs die Nickellösung deshalb vom Kupfer, Zink und Kobalt befreit werden, während Eisen, wenn es sich als Ferridverbindung vorfindet, so wie das Aluminium, nicht mit ausgeschieden werden bei der Ausscheidung des Ammoniumnickelsulfats.

Durch Schwefelwasserstoff wird die Auflösung von Kupfer und Blei befreit, worauf der Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate weggekocht wird.

Das Zink wird am leichtesten nach BRUNNERS[3] Methode, in einem einzigen Punkte verändert, abgeschieden. Zu der warmen, schwefelwasserstofffreien Lösung setzt man tropfenweise Natriumkarbonat, bis ein selbst beim Kochen bleibender Niederschlag auftritt. Ohne Rücksicht auf diesen leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, solange sich noch etwas abscheidet. (Der vom Natriumkarbonat ausgefällte Niederschlag besteht aus Ferridhydroxyd und wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Schwefeleisen verwandelt, das indessen teilweise wieder in der durch die Fällung des Schwefelzinks entstandenen Säure auf-

[1] Ref. im *Chem. Centralbl.* [1863], 954 nach *le Technologiste* [1863], 337.

[2] A. W. HOFFMANN: *Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie* [1875] 2, 865.

[3] Empfohlen von A. KLAYE und A. DEUS in *Zeitschr. anal. Chem.* [1871] **10**, 200.

gelöst wird.) Wenn der Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, setzt man 1—2 Tropfen Natriumacetatlösung (1 : 15) unter Umschütteln hinzu und leitet aufs neue Schwefelwasserstoff eine halbe Stunde lang ein. Auf diese Weise scheidet sich nur ein klein wenig Nickel zusammen mit Zink aus, und in dem Filtrate bleibt nur noch eine schwache Spur von Zink zurück. Das Schwefelwasserstoff wird von dem Filtrate weggekocht, worauf die Nickellösung von dem Kobalt nach einer der vorher genannten Methoden befreit wird, unter welchen ich zwei, nämlich α) Dirwells und β) Delvaux' Methode am zweckmäfsigsten befunden habe.

Dirwells Weise habe ich in folgender, etwas abgeänderter Gestalt angewendet (die Verhältnisse sind für 10 g unreinen Nickels berechnet): 100—125 g fein pulverisiertes Ammoniumkarbonat, 60 g Natriumphosphat und 10 g Salmiak werden mit ca. 300 ccm Wasser von 40—50° stark geschüttelt. Hierbei lösen sich die Salze zum gröfsten Teil, und die Lösung wird dadurch auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, worauf sie mit Kohlensäure gesättigt wird. Zu der so vorbereiteten Lösung wird die Nickellösung gefügt und das Ganze langsam bis zum Kochen erwärmt. Dabei löst sich der sich anfangs bildende Niederschlag fast ganz auf, und sollte es nicht der Fall sein, so setzt man Ammoniakwasser tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit fast klar ist. Man kocht sie darauf $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, wodurch das Kobalt sich als Ammoniumkobaltphosphat abscheidet, während das Nickel gelöst bleibt. In diesem Punkte liegt die Schwierigkeit des Verfahrens. Kocht man nämlich nicht lange genug, scheidet sich nicht alles Kobalt ab, kocht man zu lange, so wird zugleich etwas Nickel gefällt. Nach dem Kochen läfst man das Ganze eine Stunde stehen und filtriert es dann. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), etwa 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure entsprechend, übersättigt und wird auf 100—150 ccm eingedampft. Schon in der Wärme hat das Ammoniumnickelsulfat sich abgeschieden, und durch die Abkühlung ist die Fällung eine fast vollständige.[1] Die Mutterlauge wird abgegossen, und die Krystalle werden mehrmals auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Die noch feuchte Krystallmasse krystallisiert man aus so wenig kochendem Wasser wie möglich um. Die Ausscheidung beginnt aufs neue durch Zusatz von 100 ccm

[1] Ist die Abscheidung des Ammoniumkobaltphosphats nicht vollständig gewesen, so wird die Mutterlauge des Ammoniumnickelsulfats den gröfsten Teil von dem gegenwärtigen Kobalt enthalten und einen rötlichen Ton haben.

gesättigter Ammoniumsulfatlösung, mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gemischt; nach der Abkühlung wird filtriert, und die Krystalle werden mehrere Male mit Wasser und zuletzt mit Weingeist säurefrei gewaschen. Die Ausbeute ist 48—50 g Doppelsulfat, oder 80% von der theoretischen Ausbeute. Aus der Mutterlauge und dem Waschwasser kann durch Zusatz einer geringen Menge Weingeist der Rest des Nickels etwa vollständig als weniger reines Doppelsulfat gewonnen werden. Das Hauptprodukt ist gewöhnlich nach einer Umkrystallisation phosphorsäurefrei, sonst wird noch einmal umkrystallisiert. Das Salz ist bis auf eine geringe Spur von Kobalt (doch weniger als 0.1%) rein.

Nach DELVAUX' Methode behandle ich die von Kupfer und Zink befreite Auflösung ganz, wie er angegeben; ich oxydiere das Kobalt in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und scheide in der Kälte Nickelhydroxyd, gemischt mit Manganoxyden, mittelst Natriumhydroxyd aus. Nach dem Waschen löse ich aufs neue in Salzsäure auf und wiederhole die Behandlung einmal, zweimal und zum dritten Male; der abgeschiedene Niederschlag ist dann kobaltfrei. Der Niederschlag wird in Schwefelsäure aufgelöst; die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, worauf Luft durch die Lösung ein paar Stunden lang gezogen wird; dadurch scheiden sich Manganoxyde aus, und die reine Nickellösung kann abfiltriert werden. Sie wird jetzt schwach mit Schwefelsäure übersättigt und auf 100—200 ccm eingedampft. Schon während des Eindampfens, doch vollständiger bei der Abkühlung, wenn nötig nach Zusatz von Ammoniumsulfat, scheidet sich das Ammoniumnickelsulfat aus, das auf die oben beschriebene Weise umkrystallisiert werden kann. Die Ausbeute ist eben so reichlich, wenn nicht besser, als durch DIRVELLS Methode, und das Salz ist vollständig rein (weniger als 0.02% Kobalt).

b) Darstellung von Nickelchlorürammoniak.

Durch diese Methode erhält man nicht eine so völlig gute Ausbeute, wie bei den vorhergehenden, und das in der Mutterlauge zurückgebliebene Nickel gewinnt man schwieriger. Auf der anderen Seite ist die Weise weit einfacher (man braucht z. B. nicht im voraus das Kupfer und das Zink wegzuschaffen) und giebt ein absolut reines Produkt, das sich leicht in eine ammoniakfreie Verbindung überführen läſst. Nickelchlorürammoniak, das zuerst von HEINRICH ROSE[1]

[1] *Pogg. Ann.* [1830] **20**, 155.

auf trockenem Wege und dann von O. L. ERDMANN[1] auf nassem Wege dargestellt wurde, ist F. ROSE[2] zufolge in starkem Ammoniakwasser sehr wenig löslich. In einer gesättigten Lösung von Salmiak in Ammoniakwasser ist die Verbindung sogar fast ganz unlöslich, und das ist es, worauf diese Trennungsweise beruht.

Nachdem man das unreine Nickel in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung filtriert und den Überschufs der Säure verdampft hat, löst man den Rückstand in möglichst wenig Wasser, versetzt die Lösung mit so viel konzentriertem Ammoniakwasser, dafs das erst ausgeschiedene Nickelhydroxyd durch Erwärmen ganz, oder doch fast ganz aufgelöst wird, und filtriert. Wenn der abfiltrierte Niederschlag mehr als eine Kleinigkeit Nickelhydroxyd enthält, wird er in möglichst wenig starker Salzsäure gelöst, die Lösung wie früher mit konzentriertem Ammoniakwasser behandelt, gekocht und filtriert.[3] Zu den vereinten ammoniakalischen Filtraten setzt man 25 ccm einer bei 20°—30° gesättigten und filtrierten Lösung von Salmiak in Ammoniakwasser (wird später nur „ammoniakalische Salmiaklösung" genannt), worauf eine Stunde lang Luft durch die Lösung gesogen wird. Dann setzt man von der ammoniakalischen Salmiaklösung hinzu, solange dadurch Niederschlag erzeugt wird (hierzu werden etwa 100 ccm hinreichen), rührt gut um und kann nun gleich filtrieren.[4] Den Niederschlag wäscht man zwei- bis dreimal mit einer Mischung gleicher Teile ammoniakalischer Salmiaklösung und konzentriertem Ammoniakwasser, danach drei- bis viermal mit konzentriertem Ammoniakwasser, dann mit Weingeist gemischtem, konzentriertem Ammoniakwasser und zuletzt mit reinem Weingeist. Das Salz kann im Wassertrockenschrank vorsichtig getrocknet werden; die Ausbeute ist 28—30 g für je 10 g Nickel. Ehe man das trockene Salz umkrystallisiert, wird es am besten 1—2 Tage in einer Schale unter öfterem Umrühren der Luft ausgesetzt; dadurch wird ein wenig Nickelsalz zersetzt und alles im Salze vorhandene Kobalt oxydiert unter teilweiser Bildung von höheren Oxyden. Man löst nun das Salz in einem Kolben in 100 bis 125 ccm

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [1836] **7**, 266 und [1840] **19**, 444.

[2] *Untersuchung über ammoniakalische Kobaltverbindungen* [1871], 27.

[3] Der abfiltrierte Niederschlag besteht aus Ferridhydroxyd und Aluminiumhydroxyd; aufserdem enthält er Hydroxyde von Nickel und Kobalt, Spuren von Mangan und Spuren von Blei.

[4] Ein letzter Rest des Salzes kann gewöhnlich durch Zusatz von festem, durch Umkrystallisation aus Ammoniakwasser gereinigtem Salmiak ausgeschieden werden.

warmem, dreiprozentigem Ammoniakwasser auf, filtriert von einer Spur von Nickelhydroxyd, von den ausgeschiedenen Kobaltoxyden und Spuren von Manganoxyden ab, setzt 25 ccm ammoniakalische Salmiaklösung hinzu, oxydiert eine Stunde lang und geht dann ganz wie bei der ersten Ausscheidung des Salzes vor.

Die Ausbeute ist ca. 26 g Nickelchlorürammoniak, oder 72% von der theoretischen Ausbeute. Das auf diese Weise gewonnene Salz ist gewöhnlich vollständig rein. Enthält es noch eine Spur von Kobalt, so wird diese verschwinden, wenn man noch einmal auf dieselbe Weise wie früher umkrystallisiert, nachdem das Salz in einer offenen Schale ein paar Tage gestanden hat. Man wird dadurch zugleich das beste Zeugnis erhalten, ob das Salz kobalthaltig war oder nicht, indem in ersterem Falle das Kobalt in dem geringen Niederschlage nachgewiesen werden kann, der sich nicht in dem verdünnten Ammoniak auflöst. Bei einer solchen Umkrystallisation gehen 10 bis 15% des Salzes verloren. Das Gewinnen des Nickels, das sich in der Mutterlauge und im Waschwasser findet, kann nicht so leicht wie bei den vorhergehenden Methoden geschehen; das einfachste ist, Salzsäure hinzuzusetzen, bis die Flüssigkeit nur schwach alkalisch ist, dann mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, demnächst mit Salzsäure schwach zu übersättigen und zu filtrieren.

Nicht nur Nickelnitrat und natürlicherweise Nickelchlorüre, sondern auch Nickelsulfat und Ammoniumnickelsulfat geben auf diese Weise vollständig schwefelsäurefreies und reines Nickelchlorürammoniak und können deshalb direkt auf diesem Wege gereinigt werden.

Aus Nickelchlorürammoniak kann man reines Nickelchlorür durch einfache Erwärmung des Salzes bis etwa zur Glühhitze in einer Porzellanschale herstellen, erst schwach auf dem Sandbade, später stärker über offenem Feuer. Die Erwärmung mufs 5 bis 10 Minuten dauern, nachdem der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Man kann dadurch jede Spur von Ammoniak austreiben, und ein gelbes Pulver von wasserfreiem Nickelchlorür bleibt zurück, das, mit Wasser ausgekocht, nur eine Kleinigkeit von metallischem Nickel und Nickeloxyd hinterläfst.

Proben von der Reinheit der Nickelsalze.

Um die Feinheit der verschiedenen Proben zu vergleichen, habe ich sie reinem Nickelsalze gegenüber angewandt, das auf folgende Weise dargestellt wurde: Nickel wurde in Salpetersäure aufgelöst

und die Lösung von Kupfer und Zink auf die erwähnte Weise befreit. Nach Wegkochung des Schwefelwasserstoffes wurde die Flüssigkeit essigsauer gemacht und acht Tage lang mit Überschufs von Kaliumnitrit hingestellt; der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert und zum Filtrate mehr Kaliumnitrit gesetzt, worauf das Ganze wieder acht Tage dastand. Ich filtrierte, und aus dem Filtrate schied ich Nickelhydroxyd mit Natriumhydroxyd ab; das gefällte und gewaschene Hydroxyd wurde in Salzsäure aufgelöst, die Flüssigkeit essigsauer gemacht und die Behandlung mit Kaliumnitrit wie früher wiederholt. Das zum zweiten Male abgeschiedene Hydroxyd wurde in Salzsäure aufgelöst und auf die vorn erwähnte Weise in Nickelchlorürammoniak verwandelt, welches zweimal umkrystallisiert wurde.

Proben über den Gehalt an Kobalt.

Die am allgemeinsten benutzte Probe ist die von Fischer eingeführte (siehe oben). Damit sie gelingt, mufs man daran erinnern, a) dafs die Flüssigkeit essigsauer und mit Kaliumnitrit gesättigt sein mufs, damit alles Kobalt sich abscheidet, b) dafs das Kaliumnitrit unter diesen Verhältnissen aus vollständig reinen Nickelsalzen einen roten Niederschlag[1] abscheidet und c) dafs das Kaliumnitrit unter denselben Verhältnissen aus kobaltfreien Nickellösungen, die selbst nur geringe Mengen alkalischer Erden oder Blei enthalten, einen gelben Niederschlag ausscheidet.[2] Ich führe die Probe so aus: Zu der schwach essigsauren Lösung des Salzes setzt man soviel festes Kaliumnitrit, dafs der ausgeschiedene rote Niederschlag sich nicht durch Schütteln der Flüssigkeit wieder auflöst; darauf stellt man das Ganze 2 bis 3 Tage hin, worauf der Niederschlag abfiltriert und mit einer Lösung von 1 Teil Kaliumacetat und 1 Teil Kaliumnitrit in 10 Teilen Wasser gewaschen wird. Der dabei gebliebene geringe Niederschlag wird auf dem Filter in warmer Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockene eingedampft, worauf der Eindampfungsrest in der Boraxperle geprüft wird.

Auf diese Weise habe ich kein Kobalt in 1 g $NiCl_2, 6NH_3 =$ $^1/_4$ g Nickel und 1 ccm von einer verdünnten Kobaltsulfatlösung (0.000037 g Kobalt entsprechend) nachweisen können, während die gleiche Menge Nickelsalz, mit 2 ccm derselben Kobaltsulfatlösung vermischt, schwache Reaktion lieferte.

---

[1] O. L. Erdmann, *Journ. pr. Chem.* [1866] **97**, 385.

[2] O. L. Erdmann, l. c. und M. Baubigny, *Compt. rend.* **107**, 685.

Clemens Winkler[1] giebt eine sehr bequeme Methode an, nach welcher man kleine Mengen Kobalt neben grofsen Mengen Nickel nachweisen kann. Ich habe die Probe nach seiner Aufgabe mit folgendem Verhältnis zwischen Nickel und Kobalt so ausgeführt: 2 Portionen Nickelsalz, jede $^1/_{16}$ g Nickel entsprechend, wurden in ca. 40 ccm 2%haltigem Ammoniakwasser in zwei gleich grofsen Reagensgläsern aufgelöst. Die Farbe der Lösungen war in beiden gleich und deutlich blau. Ich liefs darauf eine dünne Kaliumpermanganatlösung in die eine Lösung eintropfen, bis diese im Vergleich mit der anderen einen schwach violetten Schein zeigte. Eventuell wird gegenwärtiges Kobalt dadurch zu Kobaltidammoniakverbindungen oxydiert, und der Überschufs vom Kaliumpermanganat ruft den violetten Schein hervor. Ich benutzte eine Permanganatlösung, deren Stärke Ammoniumoxalat gegenüber so bestimmt war, dafs ein Tropfen 0.0000134 g disponiblem Sauerstoff entsprach; da indessen das Oxydieren hier in alkalischer Flüssigkeit vorgeht, kann man ungefähr $0.0000134 . ^3/_5 = 0.000008$ g disponiblen Sauerstoff, 0.000059 g metallischem Kobalt entsprechend, rechnen. Es zeigte sich nun, dafs reines Nickelsalz, auf diese Weise mit 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung behandelt, eine äufserst schwache Reaktion (d. h. violetten Schein) gab, während 2 Tropfen starke Reaktion gaben, selbst als ich im voraus $^1/_2$ ccm Kobaltsulfatlösung = 0.000019 g Kobalt hinzuthat. Ich schliefse daraus, dafs ein Nickelsalz, welches, auf diese Weise behandelt, eine nur äufserst schwache Reaktion mit 1 Tropfen von meiner Permanganatlösung giebt, vollständig rein ist; erhält man erst Reaktion mit 2 Tropfen, urteilt man nach der Stärke der Reaktion, wieviel Kobalt vorhanden, doch kann diese Kobaltmenge nicht 0.000059 g metallisches Kobalt übersteigen, welches im Verhältnis zu $^1/_{16}$ g Nickel etwas weniger als $^1/_{10}$% Kobalt beträgt. Übrigens kann man, wenn nur wenig Kobalt vorhanden ($^1/_2$ bis $^3/_4$%), die Kobaltmenge annäherungsweise quantitativ durch die Anzahl der Tropfen Kaliumpermanganatlösung bestimmen, die man zusetzen mufs, bevor die Reaktion eintritt. Ich will nur einen einzigen der Kontrollversuche anführen: Nickelsalz ($^1/_{16}$ g Nickel) + 6 ccm Kobaltsulfatlösung (0.000222 g Kobalt), welches 0.36% Kobalt entspricht, gab Reaktion mit 6 Tropfen Permanganatlösung, wovon der eine Tropfen zum Hervorbringen der Reaktion nötig ist. Die 5 Tropfen entsprechen 0.000295 g Kobalt = 0.47% Kobalt.

---

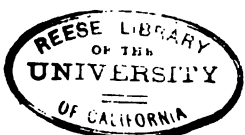
[1] *Zeitschr. anal. Chem.* [1867] **6**, 18.

Die feinste Reaktion zum Nachweis kleiner Mengen Kobalt in Nickelsalzen ist indessen die von M. Jlinski und G. v. Knorre angegebene (siehe oben). α-Nitroso β-naphthol wurde nach der von Rob. Henriques und M. Jlinski[1] angegebenen Weise dargestellt und umkrystallisiert Ich benutze als Reagens eine gesättigte Lösung von Nitrosonaphthol in 50%iger Essigsäure, mit dem gleichen Volumen derselben Essigsäure gemischt, und führe die Reaktion auf folgende, von Jlinskis etwas abweichende, Weise aus:

Das Nickelsalz, 1/4 g Nickel entsprechend, wird in 15 ccm halbverdünnter Salzsäure (1 Vol. konzentrierter Salzsäure + 1 Vol. Wasser) aufgelöst. Zu der klaren, kalten Lösung setzt man 15 ccm 50%ige Essigsäure und demnächst 15 ccm vom Reagens. Man schüttelt und läfst das Gemisch ein paar Stunden stehen. Ist die Flüssigkeit nach Verlauf dieser Zeit klar, so ist das Nickelsalz kobaltfrei. Die kleinste Spur von Kobalt wird eine Trübung von einem scharlachroten Niederschlage hervorgebracht haben. Kupfer, Eisen und Salpetersäure geben mit dem Reagens Niederschläge, stören deshalb die Reaktion. Sollte der entstandene Niederschlag nicht die karakteristische Farbe haben, kann man ihn abfiltrieren, abwechselnd in der Kälte mit halbverdünnter Salzsäure und 50%iger Essigsäure und zuletzt mit Wasser waschen, worauf er durch fortwährendes Kochen mit Schwefelammonium in Kobaltsulfid verwandelt wird. Mit der Lösung desselben in Königswasser kann man nach Abdampfen der Salpetersäure die Probe mit Nitrosonaphthol wiederholen. Reines Nickelsalz, 1/4 g Nickel entsprechend, giebt auf diese Weise, selbst beim Stehen bis zum nächsten Tage, eine vollständig klare Flüssigkeit, wogegen eine Auflösung, 1/4 g Nickel und 0.000037 g Kobalt enthaltend, 0.015% Kobalt entsprechend, im Laufe einer halben Stunde eine deutliche Reaktion zeigt.

Die Prüfung auf andere Unreinigkeiten in den Nickelsalzen habe ich nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt und finde nur Anlafs, die Probe auf Calcium zu erwähnen. Das Nickelsalz wird hierzu in Ammoniakwasser aufgelöst. Man setzt Ammoniumoxalat hinzu, kocht und läfst das Ganze in einer verschlossenen Flasche bis zum nächsten Tage stehen. Der eventuell entstandene Niederschlag wird auf einem kalkfreien Filter abfiltriert, mit verdünntem Ammoniakwasser gewaschen, worauf der Filter und die Flasche mit ein wenig warmer Salzsäure behandelt werden; in dieser Lösung wird die

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1885] 18. Jahrg., 704.



Probe auf Calcium mit Ammoniumoxalat in gewöhnlicher Weise vorgenommen. So findet man kein Calcium in reinen Nickelsalzen, doch nach nur einmaligem Filtrieren einer sauren Lösung durch einen kalkhaltigen Filter erhält man dagegen eine sehr deutliche Reaktion.

Nickelsalze, nach den in den vorhergehenden beschriebenen Weisen dargestellt, zeigten sich vollständig frei von allen Unreinheiten mit Ausnahme von Kobalt. Das Kobalt anzeigenden Reagentien gegenüber verhielten sie sich auf folgende Weise:

Nickelsalze dargestellt	FISCHERS Reag.	WINKLERS Reag.	JLINSKIS Reag.
Nach DIRVELL:	keine Reaktion	weniger als $^1/_{10}$% Kobalt	deutliche Reakt.
Nach DELVAUX:	keine Reaktion	weniger als $^1/_{10}$% Kobalt	weniger als 0.02% Kobalt
Als $NiCl_2$, $6NH_3$:	keine Reaktion	kein Kobalt	kein Kobalt

Kobalt.

Das als Ausgangspunkt für die Versuche angewendete Kobaltkarbonat hinterliefs bei der Auflösung in Salzsäure einen höchst unbedeutenden Rückstand, der nicht näher untersucht wurde. Die Lösung enthielt als Unreinigkeiten ein wenig Nickel, Spuren von Zink, ein wenig Eisen, ein wenig Aluminium, ein wenig Calcium und ein wenig Natrium; das Karbonat enthielt etwa 42% metallisches Kobalt. Die einzige Methode, die ich zur Reinigung dieses Rohmaterials benutzt habe, ist die Umbildung in Chloropurpureochlorid und die Umkrystallisation desselben, indem diese Methode eine vortreffliche Ausbeute giebt und das Produkt absolut rein ist.

F. ROSE[1] hat die Verhältnisse, unter denen ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen mit oder ohne Gegenwart von Salmiak oxydiert werden, ausführlich studiert. Er bekam immer ein gemischtes Produkt, dessen Hauptmenge Purpureochlorid war, doch bildeten sich zugleich eine nicht geringe Menge Luteochlorid und andere Kobaltidammoniakverbindungen. Um eine einigermafsen reichliche Ausbeute zu erreichen, mufste er die Oydation lange andauern lassen; die beste Ausbeute erhielt er bei 20stündigem Durchleiten von Luft

[1] *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen* [1871].

und bei dreimonatlichem Hinstellen in einem nicht verschlossenen Kolben. Hier beträgt die Ausbeute an rohem, gemischtem Salze etwa 90 % von der theoretischen.

Herr Professor JÖRGENSEN schlug mir vor, Purpureochlorid mit Tetramminsalz als Durchgangsglied darzustellen. Was darüber vorliegt, ist folgendes: Professor JÖRGENSEN [1] erwärmte 0.5669 g Chlorotetramminchlorid, nach der von VORTMANN und ihm angegebenen Methode dargestellt, mit 30 ccm Wasser, 5 g Salmiak und ein wenig verdünntem Ammoniakwasser auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit die Farbe des Pentamminroseochlorids angenommen hatte; dann wurden 30 bis 40 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugesetzt, das Ganze eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach 24stündigem Stehenlassen filtriert und gewaschen. Die Ausbeute war 0.5480 g Pentamminchloropurpureochlorid oder 97.1 % von der berechneten Menge.

Es galt nun, diese Umbildungsmethode zu benutzen, ohne im voraus reines Tetramminsalz darzustellen und gleichzeitig, wenn möglich, den Verbrauch von Salmiak zu beschränken. Die Weise, welche ich für die beste halte, ist die folgende: 20 g Kobaltkarbonat wird in der möglichst geringen Menge halbverdünnter Salzsäure aufgelöst; zu der filtrierten und abgekühlten Lösung setzt man ein Gemisch von 250 ccm konzentrierten Ammoniakwasser und 50 g Ammoniumkarbonat in 250 ccm Wasser aufgelöst, worauf die Flüssigkeit beim Durchleiten von Luft in drei Stunden oxydiert wird.[2] Nach Zusatz von 150 g Salmiak wird in einer Schale auf dem Wasserbade ein paar Stunden lang eingedampft, wodurch das Ganze eine breiartige Masse wird.[3] Es wird unter Umrühren verdünnte Salzsäure zur ganz schwachen Reaktion hinzugesetzt. Wenn die dadurch hervorgerufene

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [1890] **42**, 206.

[2] Bei dieser Oxydierung wird vorzüglich Pentamminroseosalz, aber zugleich etwas Tetramminsalz gebildet; dafür wird, wenn man sogleich mit Salzsäure übersättigt und kocht, Purpureochlorid sich wohl abscheiden, aber die Ausbeute ist nicht gut (ca. 70 % aus der theoretischen Ausbeute), denn ein Teil Tetramminsalz wird hierbei zerstört.

[3] Eine herausgenommene Probe zeigte bei Übersättigung mit Salzsäure schwache Entwickelung von Kohlensäure und beim Kochen reichliche Chlorentwickelung; das Tetramminsalz ist nämlich noch nicht ganz umgebildet und wird sich auch nicht umbilden, so lange Ammoniumkarbonat vorhanden ist. Um den letzten Rest davon zu zersetzen, könnte man mit Wasser niederspritzen und weiter kochen, dadurch würde man aber zugleich einen Teil Kobaltidammoniaksalz gespaltet erhalten unter Bildung von Kobaltchlorür, es sei denn, man setze reichlich Ammoniak hinzu; dadurch wird aber die Bildung von Luteosalz begünstigt, was auch nicht erwünscht ist.

Kohlensäureentwickelung vorüber ist, wird ganz schwach mit Ammoniak übersättigt, das Ganze in einen Kolben gespritzt und dann noch 10 ccm konzentriertes Ammoniakwasser hinzugesetzt. Der Raumgehalt der Flüssigkeit beträgt dann ca. 400 bis 500 ccm. Nachdem dieselbe eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, ist alles Tetramminsalz verschwunden. Nach Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure, Erwärmen auf dem Wasserbade während 1/2 bis 3/4 Stunden und Abkühlung hat das Chloropurpureochlorid sich abgesetzt. Es kann nun abfiltriert werden[1] und wird mit halbverdünnter Salzsäure salmiakfrei und schliefslich mit Weingeist säurefrei gewaschen. Ausbeute 34.5 g. Das Salz kann umkrystallisiert werden, wenn man es so nennen will, durch Auflösung unter Erwärmung in etwa 400 ccm 2%igem Ammoniakwasser (zuerst mit 300 ccm und der Rest ein paarmal mit 50 ccm zu behandeln), Filtrieren von ein wenig Kobaltoxyden, Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure u. s. w., ganz wie bei der ersten Abscheidung des Salzes.

Die Ausbeute vom umkrystallisierten Salze ist ca. 33 g, oder 92.4 % von der berechneten Menge. Dieses Salz ist vollständig rein.

Um Chloropurpureochlorid zu ammoniakfreien Kobaltverbindungen umzubilden, habe ich mehrere Wege versucht. Nach dem Wegglühen des gröfsten Teiles des Ammoniaks kann man die dadurch gebildete blaue Verbindung (nach F. Rose: $CoCl_2$, NH_3, NH_4Cl) in einem Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt reduzieren. Die Reduktion gelingt gut, doch mufs man reinen Wasserstoff und eine ziemlich hohe Temperatur benutzen. Eine andere Methode, das Schmelzen der blauen Masse mit reinem Natriumkarbonat, giebt ein reines Kobaltoxyd, welches leicht auszuwaschen ist; die Schmelzung mufs aber in einem Platintiegel ausgeführt werden, was das Operieren mit gröfseren Quantitäten erschwert.

Die leichteste und einfachste Weise, die in einer Porzellanschale leicht ausgeführt werden kann, ist die folgende: Man erwärmt das Chlorpurpureochlorid langsam ungefähr zur Glühhitze in einer Porzellan-

[1] Man kann oft aus der Farbe der Mutterlauge schliefsen, wie der Prozefs verlaufen ist. Die Flüssigkeit kann fast farblos sein (die blaue Farbe des Kobaltchlorürs in stark salzsaurer Lösung und die schwach rotviolette Farbe des Purpureosalzes können einander beinahe neutralisieren) oder grün (von blauem Kobaltchlorür und gelbem Luteosalz herrührend). Diese beiden Farben deuten eine gute Ausbeute an, wogegen eine stärkere blaue Farbe auf einen stärkeren Gehalt von Kobaltchlorür deuten, besonders, wenn die Farbe sich auch nach dem Erkalten blau erhält.

chale, die zurückgebliebene blaue Masse dampft man ein paarmal nit konzentrierter Salpetersäure zur Trockne ein, erhitzt schliefslich en Eindampfungsrest über offener Flamme, bis sich keine Stick-offoxyde mehr entwickeln. Man hat dann quantitativ ein Gemenge on Kobaltoxyden, die keine Spur von Ammoniak, Salzsäure oder alpetersäure enthalten.

Proben über die Reinheit der Kobaltsalze.

Von diesen finde ich nur Veranlassung den Nachweis von Nickel-uren in Kobaltsalzen zu erwähnen. Die einzige zuverlässige Probe, e man auf diesem Gebiete bisher gehabt hat, ist PLATTNERS[1] Löt-hrprobe. Diese beruht darauf, dafs Kobalt- und Nickelsalze, auf-löst in Boraxglas sich verschieden im Reduktionsfeuer verhalten, dem die Kobaltverbindungen nicht, aber die Nickelverbindungen Metall reduziert werden. Das reduzierte Nickel kann von einem einen Goldkorn aufgenommen werden, und nach dem Erkalten nn dieses wieder das Nickel abgeben bei Behandlung mit Phosphor-lz im Oxydationsfeuer. Die Phosphorsalzperle wird hierbei die wöhnliche Nickelreaktion zeigen, wenn das angewendete Kobaltsalz lbst nur mit einer Spur von Nickelsalz verunreinigt ist. Die obe ist nicht ganz leicht auszuführen, deshalb als Probe beim nterricht nicht günstig.

Was die Feinheit der Probe betrifft, will ich folgendes be-erken: Eine gewöhnliche Boraxperle wiegt 5 bis 10 cg und kann obaltsalz, 1 bis 2 cg metallischem Kobalt entsprechend, auflösen. erner kann man mittelst der Phosphorsalzperle kaum $^1/_{100}$ mg Nickel chweisen; eine Perle, welche diese Quantität Nickel enthält, hat, mit ner reinen Phosphorsalzperle auf einem weifsen Hintergrunde ver-ichen, eine etwas mattere Farbe, als die reine Phosphorsalzperle. edenfalls ist es unmöglich, die Reaktion auf Kohle zu sehen, nur olange ein Goldkorn sich in der Perle befindet; man mufs diese erschlagen, das Gold herausnehmen und die Stücke aufs neue auf inen Platindraht zusammenblasen. Ich glaube deshalb kaum, dafs an bei PLATTNERS Probe, selbst wenn diese ideal richtig aus-eführt wird, $^1/_{100}$ mg Nickel in 5 cg Kobalt, was 0.02 % Nickel ntspricht, nachweisen kann. Für diejenigen Schüler, die nicht im enutzen des Lötrohrs sehr geübt sind, glaube ich, dafs die Probe öllig so gut gelingt, wenn man statt des schwer schmelzbaren

[1] *Journ. pr. Chem.* [1839] **16**, 468.

Goldes reines Zinn benutzt, das weit williger als das Gold bei weniger hoher Temperatur das reduzierte Nickel aufnimmt. Nach Abkühlung nimmt man das Zinnkorn heraus und behandelt es mit starker Salpetersäure; die gebildete Zinnsäure wird mit Wasser ausgekocht, und im Filtrat kann das Nickel nun, nach Wegkochen der freien Säure mit Cyankalium und Chlornatron, nachgewiesen werden, bei welcher Probe man leicht, wenn das Nickel einigermafsen rein ist, $^1/_{100}$ mg Nickel nachweisen kann.

Man kann doch, ganz ohne Anwendung des Lötrohres, wenigstens ebenso genaue Resultate auf anderem Wege erreichen. Man benutzt die bekannte Reaktion mit Cyankalium und Chlornatron, aber man schärft sie, indem man gerade die nötige Menge Cyankalium gebraucht, nicht die geringste Spur zu wenig oder zu viel. Unter diesen Verhältnissen wird das Nickel sich absolut abscheiden, während nur eine äufserst geringe Menge Kobalt gefällt wird, indem die Umbildung zu Kobaltidcyankalium wahrscheinlich nur durch Anwendung von überschüssigem Cyankalium vollständig ist. Die Lösung von Chlornatron habe ich durch Fällung einer gesättigten Lösung von Chlorkalk mit einem möglichst genügenden Überschufs von Natriumkarbonat erhalten. Die zur Probe zu verwendende Kobaltlösung mufs neutral oder nur äufserst schwach sauer sein.

Die Probe wird auf folgende Weise ausgeführt: Zu etwa fünf Sechstel von der vorliegenden Kobaltlösung setzt man Cyankaliumlösung, bis der zuerst gefällte Niederschlag eben wieder aufgelöst ist, und kocht dann einige Minuten. Um den Überschufs von Cyankalium zu verbrauchen, das man hinzugesetzt hat, läfst man die Kobaltlösung von dem zurückgebliebenen sechsten Teil tropfenweise unter wiederholtem Umrühren zufliefsen, bis gerade ein bleibender Niederschlag entsteht. Man kocht dann aufs neue und filtriert[1] in ca. 100 ccm Chlornatronlösung ein, worauf das Ganze zum Kochen erwärmt wird. Nachdem es einige Stunden gestanden, hat sich ein gröfserer oder kleinerer schwarzer Niederschlag auf dem Boden ab-

[1] Der hier abfiltrierte Niederschlag besteht aus Kobaltidcyankobalt, mit Cyannickel und Kobaltidcyannickel vermischt, wahrscheinlich in demselben Mengenverhältnis, als dem, worin Kobalt und Nickel in der Flüssigkeit enthalten sein wird. Ist er gering, braucht man deshalb keine Rücksicht darauf zu nehmen; ist er gröfser und besonders, wenn ein grünlicher oder bläulicher Ton Cyannickel oder Kobaltidcyannickel andeutet, kann man ihn in ein paar Tropfen Cyankaliumlösung auflösen, kochen und in Chlornatronlösung einfiltrieren. Entsteht beim Kochen dadurch ein schwarzer Niederschlag, so wird er in Salzsäure nach erforderlichem Waschen aufgelöst und die Lösung zu der Hauptportion gefügt.

gesetzt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und der Niederschlag auf einen Filter gebracht, gewaschen und auf demselben in ein wenig warmer Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wird zu wiederholten Malen bis zur Trockne eingedampft, um den Überschufs der Salzsäure auszutreiben, und der Rückstand in ein wenig Wasser aufgelöst. Man setzt eine sehr schwache Cyankaliumlösung tropfenweise hinzu, bis der zuerst ausgeschiedene Niederschlag sich gerade aufgelöst hat. Hierauf filtriert man nach Erwärmung in 10 bis 20 ccm Chlornatronlösung hinein und kocht. War die Kobaltlösung, von welcher man ausging, rein, so wird dadurch kein Niederschlag entstehen; war nur eine Spur von Nickel vorhanden, so wird man wieder den schwarzen Niederschlag erhalten, der, wenn gewünscht wird, wie vor der Reaktion behandelt werden kann; die Reaktion wird nach einer jedesmaligen solchen Behandlung schärfer und reiner.

Zu diesen Proben wandte ich Kobaltchlorüre, dargestellt aus Kobaltoxyden, an, die auf die vorn beschriebene Weise mit Chloropurpureochlorid als Zwischenglied gewonnen waren, und zu jeder Probe benutzte ich eine Salzmenge, $^1/_4$ g Kobalt entsprechend. Bei drei Proben von verschiedenen Präparaten, worin ich nach PLATTNERS Methode kein Nickel nachweisen konnte, fand ich auch hier nicht Spuren von Nickel, aber in Verhältnissen:

Bei $^1/_4$ g metallischem Kobalt + $^1/_{12}$ mg Nickel bekam ich schwache, doch scharfe und deutliche Reaktion, welche somit 0.03 % Nickel anzeigte.

Bei $^1/_4$ g metallischem Kobalt + $^1/_4$ mg Nickel bekam ich scharfe, volle Reaktion, 0.1 % Nickel anzeigend.

Zum Schlufs ist es mir eine liebe Pflicht, dem Herrn Professor S. M. JÖRGENSEN meinen herzlichsten Dank für das Interesse darzubringen, mit dem er meiner Arbeit gefolgt, und für die vielen, guten Winke, die er mir, besonders auf dem Gebiete der Kobaltidammoniakverbindungen, gegeben hat.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Oktober 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1893.

Kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Vanadin neben grofsen Mengen von Eisen.

Von

Valerian von Klecki.

Aus einer gröfseren Monographie über das Vanadin, in welcher ich zugleich auch alle bisher veröffentlichten Arbeiten über dieses Element und seine Verbindungen zusammengestellt habe, gebe ich im nachfolgenden einige Bestimmungsmethoden bekannt, die von mir bereits vor drei Jahren im Laboratorium des Herrn Professor Karl Schmidt zu Dorpat ausgearbeitet wurden:

Die intensiven und schönen Farben, durch welche die Verbindungen des Vanadins ausgezeichnet sind und die diesem Elemente den Namen Vanadin (von der skandinavischen Göttin der Schönheit) zu geben veranlafsten, gestatteten zu erwarten, dafs zur Bestimmung dieses Elementes eine kolorimetrische Bestimmung besonders geeignet wäre. Eine derartige Bestimmungsmethode erschien insofern wünschenswert, als sie auf einfachem und raschem Wege die Menge des Vanadins in Erzen und dergleichen zu bestimmen gestatten würde, wo gerade das Vanadin in kleinen Mengen und begleitet von grofsen Mengen Eisen vorkommt.

Ich habe einige Versuche angestellt, um die Farbenreaktionen des Vanadins zu untersuchen und dieselben auf ihre Anwendbarkeit zu einer kolorimetrischen Bestimmung des Vanadins neben Eisen zu prüfen.

Schon Berzelius beobachtete die dunkle Färbung, die durch Einwirkung von Galläpfelaufgufs auf Vanadinsäure entsteht und die er zur Herstellung von Schreibtinte benutzte. Böttger[1] stellte dann eine Vanadintinte durch Einwirkung von Pyrogallol auf Ammoniumvanadat dar.

Rudolf Wagner[2] gab dann eine Reihe von derartigen Farbenreaktionen an (Maclurin, Hämatoxylin, Brenzkatechin, Brasilinextraktlösung, Gelbholzabkochungen — mit Vanadin). Es wäre ferner am

[1] *Chem. Centralbl.* [1873] 514; *Polyt. Centralbl.* [1873] 1307.

[2] *Dingl. Journ.* [1877] **123**, 631—634.

Platze auf die Entdeckung der raschen Bildung von Anilinschwarz aus Anilin bei Gegenwart von Vanadin hinzuweisen, obgleich diese Reaktion nur durch eine katalytische Wirkung der Vanadinsäure sich zu erklären scheint,[1] so dafs von Proportionalität zwischen Farbenintensität und Vanadinmenge nicht die Rede sein kann. Diese Entdeckung hat bekanntlich einen grofsen Aufschwung der Anilinschwarzindustrie veranlafst.[2]

In späterer Zeit wurden die eigentümlichen Farbenreaktionen entdeckt, welche durch Einwirkung von Alkaloiden, Glykosiden etc. auf Vanadinschwefelsäure entstehen (Mandelin,[3] Kundrat,[4] Lucien Lévy)[5] und zur Erkennung ganz geringer Mengen der betreffenden Alkaloide gebraucht werden können. —

Bei der von mir vorgenommenen Untersuchung handelte es sich zunächst darum, einen Stoff ausfindig zu machen, welcher, die Vanadinsäure intensiv und charakteristisch färbend, sich gegen Eisensalze indifferent verhalten würde. Aus diesem Grunde mufsten die Wagnerschen Reaktionen von vornherein ausgeschlossen werden. Zunächst wurde das Verhalten der Vanadinschwefelsäure gegen Alkaloide, Glykoside und dergleichen untersucht. Dabei mufste ich anders verfahren, als Mandelin und Kundrat, deren Untersuchungen ein anderes Ziel verfolgten. Es handelte sich hier nämlich nicht um einen Nachweis von Spuren der betreffenden Alkaloide, sondern um Erzielung intensiver Färbungen; deshalb genügten durch wenige Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase hervorgebrachte Farbenreflexe nicht, sondern es mufste die Reaktion deutlich in einem Probierglase bei Anwendung einer gröfseren Menge der Reagentien wahrgenommen werden. Demgemäfs war der Farbenton von dem von Mandelin angegebenen in einigen Fällen abweichend.

Die Vanadinschwefelsäurelösung enthielt 1 g Ammoniumvanadat in 200 g $H_2SO_4.H_2O$ gelöst, entsprechend der von Mandelin be-

[1] A. Guyard (Hugo Tamm): „De la formation du noir d'aniline au moyen des sels de vanadium et de la théorie de la formation du noir d'aniline.“ *Bull. soc. chim.* [1876] 58. — Vergl. Rosenstiehl: „Sur la théorie de la formation du noir d'aniline“ in *Bull. soc. chim.* [1876] **25**, 356.

[2] Samuel Mellor (auf den Magnesium Works, Patricroft) bemerkt *Chem. News.* [1876] **33**, 168, dafs die besten Zeugdrucker in Lancashire seit mehreren Jahren zur Erzeugung von Anilinschwarz Vanadinsalze anwenden, und dafs letztere in der Fabrik des Verfassers in grofsem Mafsstabe hergestellt werden.

[3] *Pharm. Zeitschr. f. Rufsland* **22**, 345, 361, 377.

[4] *Zeitschr. anal. Chem.* **28**, 709—711.

[5] *Compt. rend.* [1886] **103**, 1195—1196.

nutzten. Viele Stoffe verhielten sich der Vanadinschwefelsäure gegenüber gleich den Eisensalzen; so erzeugte z. B. Thallin sowohl mit Vanadinschwefelsäure, als auch mit Eisensalzen gemischt, eine tief grüne Färbung, Kairin eine rote Färbung u. s. w. Bei anderen Stoffen zeigte sich, dafs sie mit Eisensalzen eine intensive Färbung erzeugen, die aber verschieden von der mit Vanadinschwefelsäure erzeugten ist. So gab Antipyrin, mit Vanadinschwefelsäure zusammengebracht, eine grüngelbe, durch Wasserzusatz grün werdende Farbe, während es mit Eisensalzen eine tief rote Färbung erzeugte. Alle die mit Eisensalzen eine Farbenreaktion erzeugenden Stoffe mufsten ausgeschlossen werden.

Eine andere Reihe von Stoffen, die sich zwar passiv gegenüber Eisenchlorid verhielten, dagegen mit Vanadinschwefelsäure sich färbten, ergab aber mit konzentrierter Schwefelsäure entweder dieselbe oder eine andere Färbung, wie dies aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist:

Reagens	mit Vanadinschwefelsäure	mit konzentr. Schwefelsäure
Cinchonin	erhitzt — grün	schwach gelblich, erwärmt — braun.
Piperin	dunkelrot, nach Wasserzusatz hellgelb	dunkelrot
Harmalin Harmin	rotschwarz, nach Wasserzusatz gelb	hellgelb
Salicin	dunkelrot, nach Wasserzusatz hellgelb	karminrot
Amygdalin	blafsgrün, erhitzt — hellgrün, blaugrün	rotviolett
Coniferin	grün, dann braungelb	rotvioletter Niederschl.
Pikrotoxin	erwärmt — blaugrün, nach Wasserzusatz hellgrün	gelb, erwärmt — rot
Berberinsulfat	gelbbraun, erhitzt — grün	gelb
Coffein	grün gelbbraun, erhitzt — grün	gelb
Conchininsulfat	nach Wasserzusatz — hellgrün	hell
Cinchonamin	dunkelbraun, nach Wasserzusatz hellbraun	grünlich

Eine Anzahl Stoffe verhielt sich konzentrierter Schwefelsäure und auch Eisensalzen gegenüber indifferent, wogegen mit Vanadinschwefelsäure eine mehr oder minder intensive Färbung hervorgerufen wurde. In der folgenden Tabelle sind die Stoffe und die Färbungen,

die durch Zusammenbringen derselben mit Vanadinschwefelsäure entstehen, zusammengestellt.

Papaverin	grünlichgelb, nach Wasserzusatz gelb,
Meconin	grünlichgelb, nach Wasserzusatz grün,
Saponin	gelb,
Peucedanin	dunkel, nach Wasserzusatz farblos,
Jodol	dunkelrotgelb, nach Wasserzusatz farblos,
Chininsulfat	rotgelb, nach Wasserzusatz hellgrün,
Antifebrin	braun, nach Wasserzusatz gelb,
Traubenzucker	erhitzt — grün, grünblau,
Milchzucker	grünlich,
Dulcit	grünlich.

Von allen den aufgezählten Stoffen zeigt keiner die erwünschte Eigenschaft, mit Vanadinschwefelsäure eine tiefe, intensive und beständige Farbe zu erzeugen und sich indifferent gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Eisensalzen zu verhalten.

Namentlich ist der rasche Farbenwechsel auffallend und beruht wohl auf der Unbeständigkeit der niederen Oxydationsstufen des Vanadins.

Ich habe speziell den Traubenzucker auf sein Verhalten gegenüber Vanadinschwefelsäure näher geprüft. Die nachfolgenden Daten beweisen zur Genüge die Unbeständigkeit der Farbe der durch den Traubenzucker reduzierten Vanadinoxyde:

1. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.67 V_2O_5 in 60%iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine grüne Färbung; bei weiterem Erhitzen wurde die Flüssigkeit blau.
2. Ebenso verhielt sich eine Lösung von 0.5% V_2O_5 in 60%iger Schwefelsäure.
3. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.5% V_2O_5 in 45%iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine grünblaue Färbung von anderem Ton, als in den früheren Fällen.
4. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.2% V_2O_5 in 25%iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine gelbe Färbung; nach Zusatz von Wasser wurde die Flüssigkeit grün.
5. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.17% V_2O_5 in 20%iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine blaue Färbung; nach Zusatz von Wasser wurde die Flüssigkeit hellbläulich.

nutzten. Viele Stoffe verhielten sich der Vanadinschwefelsäure gegenüber gleich den Eisensalzen; so erzeugte z. B. Thallin sowohl mit Vanadinschwefelsäure, als auch mit Eisensalzen gemischt, eine tief grüne Färbung, Kairin eine rote Färbung u. s. w. Bei anderen Stoffen zeigte sich, dafs sie mit Eisensalzen eine intensive Färbung erzeugen, die aber verschieden von der mit Vanadinschwefelsäure erzeugten ist. So gab Antipyrin, mit Vanadinschwefelsäure zusammengebracht, eine grüngelbe, durch Wasserzusatz grün werdende Farbe, während es mit Eisensalzen eine tief rote Färbung erzeugte. Alle die mit Eisensalzen eine Farbenreaktion erzeugenden Stoffe mufsten ausgeschlossen werden.

Eine andere Reihe von Stoffen, die sich zwar passiv gegenüber Eisenchlorid verhielten, dagegen mit Vanadinschwefelsäure sich färbten, ergab aber mit konzentrierter Schwefelsäure entweder dieselbe oder eine andere Färbung, wie dies aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist:

Reagens	mit Vanadinschwefelsäure	mit konzentr. Schwefelsäure
Cinchonin	erhitzt — grün	schwach gelblich, erwärmt — braun.
Piperin	dunkelrot, nach Wasserzusatz hellgelb	dunkelrot
Harmalin, Harmin	rotschwarz, nach Wasserzusatz gelb	hellgelb
Salicin	dunkelrot, nach Wasserzusatz hellgelb	karminrot
Amygdalin	blafsgrün, erhitzt — hellgrün, blaugrün	rotviolett
Coniferin	grün, dann braungelb	rotvioletter Niederschlag
Pikrotoxin	erwärmt — blaugrün, nach Wasserzusatz hellgrün	gelb, erwärmt — rot
Berberinsulfat	gelbbraun, erhitzt — grün	gelb
Coffein	grün gelbbraun, erhitzt — grün	gelb
Conchininsulfat	nach Wasserzusatz — hellgrün	hell
Cinchonamin	dunkelbraun, nach Wasserzusatz hellbraun	grünlich

Eine Anzahl Stoffe verhielt sich konzentrierter Schwefelsäure und auch Eisensalzen gegenüber indifferent, wogegen mit Vanadinschwefelsäure eine mehr oder minder intensive Färbung hervorgerufen wurde. In der folgenden Tabelle sind die Stoffe und die Färbungen,

e durch Zusammenbringen derselben mit Vanadinschwefelsäure ıtstehen, zusammengestellt.

Papaverin	grünlichgelb, nach Wasserzusatz gelb,
Meconin	grünlichgelb, nach Wasserzusatz grün,
Saponin	gelb,
Peucedanin	dunkel, nach Wasserzusatz farblos,
Jodol	dunkelrotgelb, nach Wasserzusatz farblos,
Chininsulfat	rotgelb, nach Wasserzusatz hellgrün,
Antifebrin	braun, nach Wasserzusatz gelb,
Traubenzucker	erhitzt — grün, grünblau,
Milchzucker	grünlich,
Dulcit	grünlich.

Von allen den aufgezählten Stoffen zeigt keiner die erwünschte Eigenschaft, mit Vanadinschwefelsäure eine tiefe, intensive und beständige Farbe zu erzeugen und sich indifferent gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Eisensalzen zu verhalten.

Namentlich ist der rasche Farbenwechsel auffallend und beruht wohl auf der Unbeständigkeit der niederen Oxydationsstufen des Vanadins.

Ich habe speziell den Traubenzucker auf sein Verhalten gegenüber Vanadinschwefelsäure näher geprüft. Die nachfolgenden Daten beweisen zur Genüge die Unbeständigkeit der Farbe der durch den Traubenzucker reduzierten Vanadinoxyde:

1. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.67 V_2O_5 in 60 %iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine grüne Färbung; bei weiterem Erhitzen wurde die Flüssigkeit blau.
2. Ebenso verhielt sich eine Lösung von 0.5 % V_2O_5 in 60 %iger Schwefelsäure.
3. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.5 % V_2O_5 in 45 %iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine grünblaue Färbung von anderem Ton, als in den früheren Fällen.
4. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.2 % V_2O_5 in 25 %iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine gelbe Färbung; nach Zusatz von Wasser wurde die Flüssigkeit grün.
5. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.17 % V_2O_5 in 20 %iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine blaue Färbung; nach Zusatz von Wasser wurde die Flüssigkeit hellbläulich.

Also: **0.025 g V_2O_5** in $2 + 5 = $ **7 ccm** Flüssigkeit.

Wenn also bei derselben Intensität der Farbe die Anzahl der Kubikcentimeter Flüssigkeit, in welcher die Vanadinsäure gelöst ist, der jeweilig gelösten Menge der Vanadinsäure proportional sein soll, so müfste sich 0.01 : 0.02 : 0.025 verhalten, wie 3 : 5.5 : 7, während sich diese Zahlen thatsächlich verhalten, wie 3 : 6 : 7.5.

Mit anderen Worten: Wäre uns die Menge der Vanadinsäure im ersten Versuche bekannt, so würden wir sie im zweiten Versuche gleich 0.0183 g setzen (während sie gleich 0.02 g war) und im dritten Versuche gleich 0.0233 g (während sie gleich 0.025 war). In beiden Fällen würde die Bestimmung der Vanadinsäure um 0.0017 g zu niedrig ausfallen, und zwar würde im ersten Falle der Fehler 8.5%, im zweiten Falle 6.8% betragen.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure neben grofsen Mengen Eisen würde sich dieses Verfahren kaum anwenden lassen; es kann nur unter Umständen zu einer Schätzung der vorhandenen Vanadinmenge benutzt werden.

Leipzig, Marpmanns Privat-Laboratorium, November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1893.

Über die Trennung der Vanadinsäure von der Chromsäure.

Von

VALERIAN VON KLECKI.

Vorläufige Mitteilung.

Wir finden das Vanadin in Erzen stets begleitet von Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und häufig auch von Chrom. Die quantitative Bestimmung des Vanadingehaltes von Erzen, Schlacken und dergleichen bietet mancherlei Schwierigkeiten, weil die analytischen Trennungsmethoden des Vanadins noch wenig ausgebildet sind, und namentlich diejenigen, welche gerade von besonderem Interesse für die Analyse der natürlichen Vanadate sind. Vor allem betrifft dies die Trennung des Vanadins vom Chrom, die wegen des analogen Verhaltens der beiden Elemente gegenüber verschiedenen Reagentien mit grofsen Schwierigkeiten verbunden ist. So sind die Baryum-, Quecksilber- und Bleisalze der beiden Elemente unlöslich, und ist daher eine Scheidung auf diesem Wege kaum möglich. Durch Schwefelammonium werden sowohl Chrom (als Chromoxyd), als auch Vanadin (als Vanadinsulfid) gefällt. LINDEMANN,[1] der ein chromhaltiges Bohnerz aus der Umgebung von Salzgitter untersucht hat, war gezwungen, die Schwierigkeiten der Trennung des Chroms von Vanadin durch ein mühsames und umständliches Verfahren zu überwinden. Indessen scheint diese Trennung nach einem Verfahren zu gelingen, welches CARNOT[2] zur Bestimmung der Vanadinsäure empfohlen hat. Nach diesem Verfahren wird die Vanadinsäure aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung durch Uransalze gefällt, gekocht, der abfiltrierte gelbe Niederschlag gewaschen, geglüht und gewogen. Die Zusammensetzung des geglühten Niederschlages ist: $V_2O_5 . 2UO_3$. Zur Trennung von der Chromsäure scheint auf den ersten Blick diese Methode nicht anwendbar zu sein, da Chromsäure gleichfalls durch Uransalze gefällt wird. Ich fand jedoch, dafs, während das vanadinsaure Uranoxyd in Essigsäure unlöslich ist, ein Tropfen Essigsäure genügt, um das chromsaure Uranoxyd zu lösen. Um die Methode zu prüfen, wurden von mir drei Analysen ausgeführt. Ich verfuhr dabei folgendermafsen:

---

[1] Inaug.-D. Jena Goslar 1878. *Zeitschr. anal. Chem.* [1879] **18**, 99—103.

[2] *Compt. rend.* [1887] **104**, 1850—1853.

Eine gewogene Menge Ammoniumvanadat wurde zusammen mi einer gewogenen Menge Kalichromat in einer Porzellanschale in Wasser gelöst, die Lösung mit einer berechneten und abgewogenen zur Fällung mehr als genügenden Menge Urannitrat versetzt und nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure aufgekocht. Nach zwölfstündigem Absetzenlassen des Niederschlages wurde derselbe abfiltriert und gut mit destilliertem Wasser gewaschen; ein Tropfen des Filtrates mit Ferrocyankalium versetzt, gab eine braune Färbung, die auf einen Überschufs von salpetersaurem Uran schliefsen liefs. Die Reaktion des Filtrates war schwach sauer. Der Niederschlag wurde getrocknet und geglüht, wobei aus ihm ein schwarzes krystallinisches Pulver entstand. Aus dem Gewichte des Niederschlages wurde alsdann die Menge der Vanadinsäure berechnet. Im Filtrate wurde die Chromsäure bestimmt, und zwar entweder durch Ausfällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wägen des Chromoxydes, oder durch Titration mit Eisenoxydulammoniumsulfat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ammoniumvanadat			Kalichromat		
	Abgewogen	Gefunden	Fehler	Abgewogen	Gefunden	Fehler
No. 1.	0.1040 g	0.1045 g	+ 0.48 %	0.4030 g	0.3995 g	— 0.86 %
„ 2.	0.1113 g	0.1131 g	+ 1.61 %	0.6321 g	0.6370 g	+ 0.77 %
„ 3.	0.2312 g	0.2305 g	- 0.3 %	0.5224 g	0.5192 g	— 0.61 %

Der verhältnismäfsig grofse Fehler bei der Bestimmung der Vanadinsäure in der Analyse No. 2 ist wahrscheinlich dadurch entstanden, dafs nach dem Glühen des Niederschlages auf dem Boden des Tiegels noch einige Körnchen gelben Pulvers blieben, dafs also der Niederschlag während des Glühens zu wenig umgerührt wurde. Eine Analyse des durch Urannitrat erzeugten Niederschlages ist nicht gemacht worden.

Ich glaube, dafs die hier angegebene Methode bei der Analyse von chromhaltigen Vanadinerzen gute Dienste leisten kann.

Herrn Professor Dr. Karl Schmidt, in dessen Laboratorium in Dorpat ich diese Arbeit ausgeführt habe, erlaube ich mir auch an dieser Stelle meinen tiefempfundenen Dank auszudrücken.

Leipzig, Marpmanns Privat-Laboratorium, November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1893.

Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate.

Von

LUDWIG STAUDENMAIER-München.

Einleitung.

Der ursprüngliche Zweck der vorliegenden Arbeit war der, ein mir von Herrn Dr. MUTHMANN vorgeschlagenes Thema auszuführen, nämlich Natriumkaliumpyrophosphat $Na_2K_2P_2O_7$ einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, um zu ermitteln, ob nicht zwei chemische Isomere von dieser Verbindung existieren, welche den folgenden beiden Formeln entsprechen würden:

OK ONa   OK ONa   OK OK   ONa ONa
1. P — O — P   und 2. P — O — P
    ‖   ‖   ‖   ‖
    O   O   O   O

Das erstere Salz würde eine symmetrische, das zweite eine unsymmetrische Konstitution besitzen. Das symmetrisch konstituierte müfste voraussichtlich durch Glühen des von MITSCHERLICH[1] dargestellten Kaliumnatriumorthophosphates entstehen, und zwar nach folgendem Schema:

ONa OK   ONa OK
P — OH H O — P
‖   ‖
O   O

während die unsymmetrische Verbindung sich müfste darstellen lassen durch Glühen eines Gemenges von Dikaliumorthophosphat und Dinatriumorthophosphat:

OK OK   ONa ONa
P — OH H O — P
‖   ‖
O   O

Es hätte sich daran angeschlossen ein Vergleich des von SCHWARZENBERG[2] vermittelst $Na_2H_2P_2O_7$ und Kalilauge dargestellten Produktes $K_2Na_2P_2O_7$ mit den auf obigem Wege gewonnenen Salzen.

[1] *Ann. Chim. Phys.* [1821] [2], **19**, 396.
[2] *Ann. Chem. Pharm.* (1848) **65**, 133.

Behufs Darstellung des unsymmetrischen Salzes wollte ich mir zunächst Dikaliumphosphat bereiten in einer der Darstellung von Dinatriumphosphat analogen Weise aus Phosphorsäure, resp. Monokaliumphosphat und kohlensaurem Kalium. Merkwürdigerweise erhielt ich jedoch auf diesem Wege die gewünschte Verbindung nicht und zog deshalb die diesen Gegenstand behandelnde Originallitteratur zu Rate. Da ich dabei sehr widersprechende Angaben über diese scheinbar so einfach zu erhaltende Verbindung fand, beschloſs ich, mir durch eigene Versuche darüber nähere Aufklärung zu verschaffen. Das Ergebnis dieser Untersuchung, die sich so in die Länge zog, daſs ich von meinem ursprünglichen Thema ganz abgelenkt wurde,[1] möchte ich in folgendem ausführlich mitteilen.

I. Molekularverbindungen von Mono- und Dikaliumphosphat.

Litteratur.

Die Litteratur über Dikaliumphosphat ist durchaus älteren Datums. Zunächst ist eine Angabe Thomsons zu erwähnen, welcher das Salz in Form von alkalisch reagierenden kleinen durchsichtigen Quadratoktaedern mit oft abgestumpften Grundkanten erhalten haben will, und zwar aus Kaliumkarbonat und „kalkhaltiger Phosphorsäure“.[2] Dem widerspricht direkt eine Angabe Grahams,[3] welcher einen Versuch beschreibt, Trikaliumphosphat darzustellen. Er versetzte zu diesem Zwecke eine Orthophosphorsäurelösung mit überschüssiger Kalilauge und erhielt auf diese Weise einen „teils flockigen, teils sandigen“ Niederschlag, der indessen nichts als „Biphosphat von Kali“ (also Monokaliumphosphat) war. Diesen beiden Notizen widerspricht wieder die Beschreibung von Berzelius,[4] die ich wörtlich citiere: „Wird gewöhnliche Phosphorsäure mit kohlensaurem Kali gesättigt, bis die Flüssigkeit anfängt, deutlich alkalisch zu reagieren, und dieselbe dann zum Krystallisieren verdunstet, so setzt sich ein Salz in unregelmäſsigen Krystallen daraus ab. Dasselbe enthält ein Atom Krystallwasser und ist $\dot{K}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + \dot{\overline{H}}$ (gleich K_2HPO_4, indem Berzelius das basische Wasser als Krystallwasser auffaſst). Wird dieses Salz bis zum Glühen erhitzt, so geht das Wasseratom weg, und man hat angenommen, daſs sich das Salz dadurch in *b*-phosphorsaures

---

[1] Ich beabsichtige, dasselbe später zu bearbeiten.
[2] Siehe Gmelin, *Handb. d. theor. Chem.* [1827] **1**, 2. Abt., **537**.
[3] *Pogg. Ann.* [1834] **32**, 47. — [4] *Lehrb. d. Chem.* [1845] **3**, 5. Aufl., 136.

Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate.

Von

LUDWIG STAUDENMAIER-München.

Einleitung.

Der ursprüngliche Zweck der vorliegenden Arbeit war der, ein mir von Herrn Dr. MUTHMANN vorgeschlagenes Thema auszuführen, nämlich Natriumkaliumpyrophosphat $Na_2K_2P_2O_7$ einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, um zu ermitteln, ob nicht zwei chemische Isomere von dieser Verbindung existieren, welche den folgenden beiden Formeln entsprechen würden:

$$1.\quad \begin{array}{c}OK\ ONa\\ \diagdown\diagup\\ P\\ \|\\ O\end{array} - O - \begin{array}{c}OK\ ONa\\ \diagdown\diagup\\ P\\ \|\\ O\end{array} \qquad \text{und } 2.\quad \begin{array}{c}OK\ OK\\ \diagdown\diagup\\ P\\ \|\\ O\end{array} - O - \begin{array}{c}ONa\ ONa\\ \diagdown\diagup\\ P\\ \|\\ O\end{array}$$

Das erstere Salz würde eine symmetrische, das zweite eine unsymmetrische Konstitution besitzen. Das symmetrisch konstituierte müfste voraussichtlich durch Glühen des von MITSCHERLICH [1] dargestellten Kaliumnatriumorthophosphates entstehen, und zwar nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{c}ONa\ OK\\ \diagdown\diagup\\ P\\ \|\\ O\end{array} - \boxed{OH\quad H}\ O - \begin{array}{c}ONa\ OK\\ \diagdown\diagup\\ P\\ \|\\ O\end{array}$$

während die unsymmetrische Verbindung sich müfste darstellen lassen durch Glühen eines Gemenges von Dikaliumorthophosphat und Dinatriumorthophosphat:

$$\begin{array}{c}OK\ OK\\ \diagdown\diagup\\ P\\ \|\\ O\end{array} - \boxed{OH\quad H}\ O - \begin{array}{c}ONa\ ONa\\ \diagdown\diagup\\ P\\ \|\\ O\end{array}$$

Es hätte sich daran angeschlossen ein Vergleich des von SCHWARZENBERG [2] vermittelst $Na_2H_2P_2O_7$ und Kalilauge dargestellten Produktes $K_2Na_2P_2O_7$ mit den auf obigem Wege gewonnenen Salzen.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [1821] [2], **19**. 396.

[2] *Ann. Chem. Pharm.* (1848) **65**, 133.

reagierten und sehr zerfliefslich waren. Dies letztere Salz mufs ich nach BERZELIUS' Angabe für das gesuchte Dikaliumphosph halten, und es ging daher mein Bestreben dahin, dasselbe in gröfser Menge und in analysenreinem Zustande zu erhalten.

Es lag am nächsten, genau abgewogene Mengen der beid Substanzen, nämlich 1 Mol. KH_2PO_4 und $^1/_2$ Mol. K_2CO_3, aufei ander einwirken zu lassen. Zahlreiche in dieser Weise angestell Versuche ergaben jedoch immer dasselbe negative Resultat: A den stark eingedampften Lösungen schied sich regelmäfsig kohle saures Kalium [1] aus. Es wurde eine die Salze in dem angegeben Verhältnis enthaltende Lösung längere Zeit gekocht und auf Kohle-säure untersucht; dabei stellte sich heraus, dafs trotzdem noch Karbonat in derselben enthalten war, und mehrere unter sorgfältigem Abschlufs der Luftkohlensäure angestellte Versuche bewiesen, dafs 1 Mol. KH_2PO_4 aus $^1/_2$ Mol. K_2CO_3 die Kohlensäure auch bei anhaltendem Kochen nicht völlig auszutreiben vermag. Die entstehende Verbindung mufste also wohl eine intermediäre, zwischen KH_2PO_4 und K_2HPO_4 liegende sein.

Vom Natrium ist eine derartige Verbindung bekannt, nämlich $Na_3H_3(PO_4)_2 + 1^1/_2H_2O$, welches von FILHOL und SENDERENS [2] dargestellt worden ist. Dieselben erhielten auch ein intermediäres Kaliumnatrium-, sowie ein Ammoniumnatriumphosphat. RAMMELSBERG [3] beschreibt ein Thalliumphosphat $Tl_4H_5(PO_4)_3$. Vom Kalium konnten FILHOL und SENDERENS ein solches Produkt indessen nicht erhalten, was nach den oben von mir mitgeteilten Versuchen auch nicht zu verwundern ist. Ich stellte mir noch Lösungen dar, die auf 1 Mol. KH_2PO_4 $^1/_4$, $^1/_3$ und $^2/_5$ Mol. K_2CO_3 enthielten; dieselben gaben beim Eindunsten indessen immer entweder Monokaliumphosphat oder Kaliumkarbonat.

1. $K_5H_4(PO_4)_3 + H_2O = 2K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + H_2O$.

Nachdem die beschriebenen Versuche gezeigt hatten, dafs das gesuchte neue Phosphat in der angegebenen Weise direkt nicht zu erhalten sei, machte ich schliefslich eine Beobachtung, die die Darstellung beliebig grofser Quantitäten desselben ermöglichte. Filtriert man nämlich das aus einer auf 1 Mol. KH_2PO_4 $^1/_3$ Mol. K_2CO_3

[1] Es ist darunter, auch bei den später zu beschreibenden Fällen, ein Gemisch von K_2CO_3 und $KHCO_3$ zu verstehen.

[2] *Compt. rend.* [1881] **93**, 388; [1882] **94**, 649 und **95**, 343.

[3] *Berl. akad. Ber.* [1882] 283.

thaltenden Lösung sich ausscheidende Monokaliumphosphat ab, st einige Wochen über Schwefelsäure stehen, filtriert wieder ab d fährt so fort, so kommt schliefslich ein Punkt, an dem ein menge der beiden Substanzen, Monokaliumphosphat und der bekannten Verbindung, auskrystallisiert. Die Flüssigkeit ist dann ır zähflüssig und schleimig geworden; filtriert man sie nochmals und läfst wiederum über Schwefelsäure stehen, so krystallisiert : gesuchte Körper ganz rein, ohne eine Spur von Monokalium- osphat, aus. Beim Filtrieren der äufserst dickflüssigen Lösung d besondere Vorsichtsmafsregeln anzuwenden; es mufs vermieden rden, dafs dieselbe bei der Operation Wasser oder Kohlensäure zieht. Ich verfuhr in der Weise, dafs ich sie auf ein schwach gefeuchtetes Filter brachte (trockene Filter werden von der Flüssig- ıt nicht benetzt) und dasselbe unter einer luftdicht schliefsenden siccatorglocke stehen liefs. Eine aus 50 g KH_2PO_4 und 18 g K_2CO_3 ıaltene, einen Raum von ca. 50 ccm einnehmende Flüssigkeits- nge brauchte ungefähr 8—12 Stunden, bis sie durchgelaufen war. chdem sich eine genügende Menge der Substanz abgeschieden tte, mufste dieselbe von der Mutterlauge getrennt und getrocknet rden, was wegen der Zerfliefslichkeit der Krystalle und der upösen Beschaffenheit der Flüssigkeit keine leichte Aufgabe war. wurden jene zu diesem Zwecke auf einem Thonteller annähernd trocknet, dann, darauf ausgebreitet, einen Tag im Exsiccator über hwefelsäure stehen gelassen, darauf gröblich gepulvert, das Pulver ischen zwei Thonplatten geprefst und eine Zeitlang im Vacuum- siccator gelassen.

Die Analyse des so gereinigten Produktes wurde auf folgende eise ausgeführt: Um die Substanz vollkommen von anhängendem asser zu befreien, wurde dieselbe ca. 3 Wochen im Exsiccator er Phosphorpentoxyd gelassen; die Gewichtsabnahme betrug nie hr als 0.1—0.2 %, der Körper verliert also sein Krystallwasser i gewöhnlicher Temperatur nicht. Dann wurde etwa 20 Stunden ıg auf 80—100° erhitzt, bei welcher Temperatur das Krystall- sser vollständig fortgeht; bei schwachem Glühen entweicht das nstitutionswasser. Die Phosphorsäure wurde als Magnesiumpyro- osphat nach bekannter Methode bestimmt.[1] Am umständlichsten

[1] Im *Handb. anal. Chem.* von Rose-Finkener (6. Aufl. [1871] S. 513) le ich die Angabe, dafs bei Gegenwart von Kaliumsalzen der Niederschlag von moniummagnesiumphosphat kaliumhaltig sei und deshalb eine zweimalige lung nötig wäre. Ich habe die entgegengesetzte Erfahrung gemacht; die

waren natürlich die Kaliumbestimmungen; die Phosphorsäure ' entweder als Ferriphosphat oder als Bleiphosphat (durch Fälle Bleiacetat) entfernt. Die letztere Methode, die mir sehr Resultate gab, hat nur das Unangenehme, dafs das phosphoı Blei in äufserst feiner Verteilung sich abscheidet; man mufs Niederschlag mehrere Tage lang sich absetzen lassen, um be filtrieren zu können.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

Wasserbest.: 0.8229 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 90° 0.(H_2O;

Krystallwasser gefunden: 3.69%;

0.8229 g verloren beim schwachen Glühen 0.0899 g H_2O;

Gesammtwasser: 10.92%;

0.9957 g verloren 0.1088 g H_2O; Gesamtwasser: 10.93%.

Eine andere Darstellung ergab:

0.9119 g verloren 0.1004 g H_2O; Gesamtwasser: 11.01%.

Von dieser Portion wurde auch eine Phosphorsäure- und Ka bestimmung ausgeführt:

0.5921 g Substanz gaben 0.3907 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5: 42.21%;
0.3821 g „ „ 0.3328 g K_2SO_4; K_2O: 47.05%.

Eine dritte, aus anderem Material dargestellte Portion, be auf das Trocknen eine besondere Sorgfalt verwendet worden ergab:

0.2499 g Substanz verloren beim Glühen 0.0268 g H_2O; Gesammt H_2O 10
0.3640 g „ gaben 0.2412 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5: 42.39%;
0.2499 g „ „ 0.2170 g K_2SO_4; K_2O: 46.90%.

Fassen wir die mitgeteilten, wie man sieht, sehr gut mitein übereinstimmenden Resultate zusammen, indem wir von de fundenen Prozentzahlen das Mittel nehmen [1] und die so erhal Werte durch Molekulargewichte dividieren, so erhalten wir:

---

von mir erhaltenen Niederschläge erwiesen sich bei sorgfältiger Prüfung als kaliumfrei.

Ebenso glaube ich auf Grund meiner Erfahrungen eine zweite Ang Rose-Finkener beanstanden zu müssen. Es wird nämlich dort die Bestiı der Phosphorsäure als Silberphosphat empfohlen; zur Fällung soll man nitrat verwenden und die freiwerdende Salpetersäure durch wiederholte dampfen zur Trockene entfernen. Trotz mehrfacher Versuche ist es mir gelungen, nach dieser Methode brauchbare Resultate zu erhalten, da s Salpetersäure in der angebenen Weise nicht völlig entfernen läfst, so d von der weiteren Anwendung des Verfahrens abstand.

[1] Die dritte, mit besonderer Sorgfalt ausgeführte Analyse wurde dabei (in Anrechnung gebracht.

			Ber. für $K_5H_4(PO_4)_3 + H_2O$
Krystallwasser	3.69 %	0.2049	3.58
Konstitutionswasser	7.17 %	0.3982	7.16
P_2O_5	42.33 %	0.3050	42.38
K_2O	46.95 %	0.4980	46.88
	100.14		100.00

Es verhält sich also in der untersuchten Substanz Krystallwasser H_2O: Konstitutionswasser $H_2O : P_2O_5 : K_2O = 2 : 4 : 3 : 5$, was auf die Formel $K_5H_4(PO_4)_3 + H_2O$ führt. Fassen wir den Körper als eine Molekularverbindung von Mono- und Dikaliumphosphat auf, so erhalten wir die Formel KH_2PO_4, $2K_2HPO_4$, H_2O; an der angegebenen Zusammensetzung des Produktes ist nicht zu zweifeln, da auf die Reindarstellung, wie gesagt, grofse Sorgfalt verwendet worden ist und bei drei verschiedenen Portionen übereinstimmende analytische Resultate erhalten wurden.

Eigenschaften. Nach der Untersuchung des Herrn Dr. MUTHMANN krystallisiert die Substanz im rhombischen System. Sie bildet nach einer der Hauptachsen gestreckte, centimeterlange und 1—2 mm dicke Krystalle, die vorherrschend zwei Pinakoide zeigen; das Prisma tritt nur als schmale Abstumpfung auf. Die Endflächen sind gerundet und meist kaum zu erkennen. Eins der vorherrschenden Pinakoide ist die Ebene der optischen Achsen; auf dem anderen steht die erste Mittellinie senkrecht. Durch dieses sieht man die beiden optischen Achsen austreten.

Die Krystalle sind sehr zerfliefslich und lösen sich äufserst leicht in Wasser. Die Reaktion ist alkalisch. Ein Umkrystallisieren derselben ist nicht möglich, da aus der wässerigen Lösung zunächst wieder Monokaliumphosphat krystallisiert.

Beim Glühen verliert das Salz sein Wasser und hinterläfst einen Rückstand, der erst über dem Gebläse zum Schmelzen zu bringen ist. Derselbe besteht aus einem Gemisch von Kaliumpyrophosphat und Kaliummonometaphosphat:

$$K_5H_4(PO_4)_3 = K_4P_2O_7 + KPO_3 + 2H_2O.$$

Behandelt man den Glührückstand mit Wasser, so wird Kaliumpyrophosphat aufgelöst, während das fast unlösliche Monometaphosphat zurückbleibt; die abfiltrierte Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag. Wird dagegen der Glührückstand mit Wasser längere Zeit gekocht, so entsteht beim Zufügen von Silbernitrat eine gelbe Fällung, weil das monometaphosphorsaure Kalium in Orthophosphat übergeführt worden ist.

Es ist die beschriebune Verbindung offenbar identisch mit dem von BERZELIUS[1] erhaltenen und von demselben als Dikaliumphosphat beschriebenen Körper. Es erklärt dies auch das Verhalten des von BERZELIUS untersuchten Glührückstandes. Wäre das Salz von BERZELIUS, welches derselbe übrigens nicht analysiert zu haben scheint, Dikaliumphosphat gewesen, so hätte sich beim Glühen nur Pyrophosphat bilden, und die Lösung, die sich beim Kochen nicht verändert, hätte einen weifsen $Ag_4P_2O_7$ Niederschlag geben müssen. BERZELIUS hat seinen Glührückstand wahrscheinlich bis zu völliger Lösung gekocht und erhielt dann aus der ein Gemenge von KH_2PO_4 und $K_4P_2O_7$ haltenden Flüssigkeit den gelben Silberniederschlag.

2. $K_7H_5(PO_4)_4 + 2H_2O = 3K_2HPO_4.KH_2PO_4 + 2H_2O$.

Eine kaliumreichere Verbindung als die oben beschriebene konnte ich bei Anwendung von Kaliumkarbonat in reinem Zustande nicht erhalten, doch bekommt man eine solche, wenn auch nicht das Dikaliumphosphat, indem man statt des Karbonates Kaliumhydroxyd anwendet. Es wurde in folgender Weise verfahren:

Monokaliumphosphat wurde mit reinem, aus alkoholischem Kali dargestellten, Kaliumhydroxyd vermischt, und zwar wurden auf 50 g KH_2PO_4 etwa 23 g KOH angewendet. Zur Bildung von K_2HPO_4 würden ca. 20.6 g nötig gewesen sein. Das Gemenge wurde mit etwa 50 ccm Wasser unter Abschlufs der Luftkohlensäure so lange digeriert, bis vollkommene Lösung eingetreten war, und diese in einen gut schliefsenden Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Lange Zeit schien aus der sirupdicken Flüssigkeit nichts krystallisieren zu wollen; erst nach mehrwöchentlichem Stehen wurde der Beginn einer Ausscheidung beobachtet; nach etwa zwei Monaten hatte sich die Krystallisation so weit vermehrt, dafs zur Analyse geschritten werden konnte. Da durch eine krystallographische Untersuchung, namentlich durch Vergleichung der optischen Achsenwinkel, konstatiert werden konnte, dafs diese zuletzt erhaltene Verbindung nicht mit der oben beschriebenen $K_5H_4(PO_4)_3.H_2O$ identisch war, so hoffte ich nunmehr sicher, das gesuchte Dikaliumphosphat unter den Händen zu haben. Es war diese Vermutung um so begründeter, als vor kurzem BERTHELOT[2] durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens festgestellt hat, dafs die Verbindung K_2HPO_4 in wässeriger Lösung sehr wohl beständig ist, doch ergab die Analyse, dafs auch hier ein inter-

[1] L. c., siehe S. 384.

[2] *Compt. rend.* [1891] **113**, 851.

mediäres Produkt vorlag. Im ganzen wurden drei Portionen dargestellt und analysiert. Die Reindarstellung der Krystalle, sowie die Analyse wurden genau in derselben Weise ausgeführt, wie beim vorhergehenden Salze; doch waren die Schwierigkeiten hier noch gröfsere, weil die Mutterlauge noch zähflüssiger und die Krystalle noch zerfliefslicher waren.

1. Portion:

0.5312 g verloren beim Glühen 0.0633 g; Gesamtwasser: 11.91 %
0.4067 g „ „ „ 0 0481 g; „ 11.83 %
0.1845 g „ „ „ 0.0219 g; „ 11.87 %.
0.3089 g gaben 0.1966 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5: 40.71 %;
0.4708 g „ 0.4142 g K_2SO_4; K_2O: 47.54 %.

2. Portion:

0.8009 g verloren bei 90° 0.0408 g; Krystallwasser: 5.09 %.
Der Rückstand verlor beim Glühen 0.0542 g; Konstitutionswasser: 6.76 %.
0.2603 g gaben 0.1658 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5: 40.75 %;
0.4268 g „ 0.3767 g K_2SO_4; K_2O. 47.68 %.

3. Portion. Diese Portion wurde sehr sorgfältig getrocknet, indem sie in möglichst fein gepulvertem Zustande vier Wochen lang über Schwefelsäure stehen gelassen wurde.

0.6714 g verloren bei 90° 0.0337 g; Krystallwasser: 5.02 %.
Der Rest verlor beim Glühen 0.0437 g; Konstitutionswasser: 6.51 %.
0.6450 g verloren bei 90° 0.0319 g; Krystallwasser: 4.95 %.
Der Rest verlor beim Glühen 0.0433 g; Konstitutionswasser: 6.71 %.
0.5382 g gaben 0.3444 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5: 40.93 %.

Wie man sieht, habe ich eine grofse Anzahl Analysen von dieser Verbindung ausgeführt; es geschah dieses deshalb, weil die sich ergebende Formel eine ziemlich komplizierte ist, und ich die Verschiedenheit der Verbindung vom Dikaliumphosphat und von dem mittelst Kaliumkarbonat erhaltenen Körper mit Sicherheit konstatieren wollte. Nehmen wir wieder das Mittel obiger Prozentzahlen, indem wir die letzte mit besonders sorgfältig getrocknetem Material ausgeführte Analyse doppelt in Anrechnung bringen, und dividieren wir durch die Molekulargewichte, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

				Ber. für $K_7H_5(PO_4)_4\ 2H_2O$	
Gesamtwasser (1. Portion):	11.87 %				
Krystallw. H_2O	5.01 %	11.65	0.2782	5.18 %	11.66
Konstitutionsw. H_2O	6.64 %		0.3688	6.48 %	
P_2O_5	40.83 %		0.2874	40.87 %	
K_2O	47.61 %		0.5050	47.47 %	
	100.09			100.00	

Aus den obigen Molekularzahlen berechnet sich das Verhältnis: P_2O_5 : K_2O : Krystallwasser: Konstitutionswasser = 4 : 7.03 : 3.78 : 5.14, für das wir in Anbetracht der kleinen Menge Wasser und der Schwierigkeit, welche die Bestimmung speziell des Krystallwassers darbot, ohne weiteres 4:7:4:5 setzen können. Die Verbindung besitzt also die Formel $K_7H_5(PO_4)_4 + 2H_2O$ oder $3K_2HPO_4.KH_2PO_4 + 2H_2O$.

Eigenschaften. Die in Frage stehende Verbindung ist der unter 1 beschriebenen aufserordentlich ähnlich; die Krystalle sind noch zerfliefslicher und meist sehr undeutlich ausgebildet. Einen Unterschied zwischen den beiden Körpern möchte ich erwähnen; läfst man einzelne Krystalle einige Zeitlang auf dem Thonteller an feuchter Luft liegen, so zerfliefst die Verbindung $3K_2HPO_4.KH_2P_4 + 2H_2O$ vollständig, und wird die Flüssigkeit aufgesaugt; die Verbindung $2K_2HPO_4.KH_2PO_4 + H_2O$ dagegen bildet, wenn man sie zerfliefsen läfst, immer etwas Monokaliumphosphat, das auf dem Thonteller zurückbleibt und an den sauren Reaktion zu erkennen ist. Beim Glühen verhalten sich die Salze gleich; auch das zweite hinterläfst ein Gemisch von $K_4P_2O_7$ und schwer löslichem KPO_3.

Ich habe nun noch untersucht, ob sich aus der von den Krystallen der zweiten Verbindung abfiltrierten Mutterlauge ein anderer als der beschriebene Körper ausscheidet; das Filtrieren wurde unter denselben Vorsichtsmafsregeln, wie oben angegeben, unter sorgfältiger Ausschliefsung der Luftkohlensäure vorgenommen. Die aus dem Filtrate auskrystallisierte Substanz erwies sich bei der Analyse als vollkommen identisch mit dem beschriebenen Produkte, so dafs die Möglichkeit einer Darstellung des Dikaliumphosphates[1] auf diesem Wege ausgeschlossen erscheint.

Es wurden auch noch Lösungen angesetzt, welche mehr Kali enthielten, als zur Bildung von Dikaliumphosphat notwendig ist. Es wurde angewendet:

1.	auf 30 g	KH_2PO_4	21 g	KOH
2.	„ 30 g	„	26 g	„
3.	„ 30 g	„	29 g	„

und die äufserst konzentrierten Lösungen wurden mehr als sieben Monate lang über Schwefelsäure stehen gelassen. Aus Lösung 1 hatte sich nach dieser Zeit gar nichts ausgeschieden; in 2 und 3 dagegen befand sich eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallisation. Leider sind diese Nadeln jedoch nicht von der ganz zähflüssigen Mutterlauge zu

[1] Auch Li_2HPO_4 und Tl_2HPO_4 existieren nicht. RAMMELSBERG, *Berl. Akad. Ber.* [1882] 283.

trennen und eine Untersuchung derselben unmöglich. Es kann sein, daſs dieselben Trikaliumphosphat sind; GRAHAM[1] will ja diese Verbindung in kleinen Nadeln erhalten haben; indessen kann ich darüber nichts Bestimmtes mitteilen. Eine Angabe GRAHAMS muſs ich übrigens berichtigen; beim Hinzufügen eines Überschusses von Kali zu Orthophosphorsäurelösung soll ein „teils flockiger, teils sandiger" Niederschlag entstehen. Ich habe niemals derartiges beobachtet, und glaube ich, daſs das von GRAHAM erhaltene Präcipitat seine Entstehung einem Kalkgehalte der von ihm verwendeten Phosphorsäure verdankt.

Auch eine Angabe von DARRACQ,[2] die in GMELIN-KRAUTS *Lehrbuch* übergegangen ist, möchte ich noch kurz erwähnen. Bei „heftigem Glühen" von Monokaliumphosphat mit Kali oder mit Kaliumchlorat soll Trikaliumphosphat in Form einer „fast nur in heiſsem Wasser löslichen" Schmelze entstehen. Offenbar hat DARRACQ Kaliummonometaphosphat unter den Händen gehabt; denn erstens stimmen die von DARRACQ angegebenen Eigenschaften auf diesen Körper, und zweitens hat MADRELL[4] in derselben Weise — aus KH_2PO_4 und $KClO_3$ — das Metaphosphat dargestellt. Das Trikaliumphosphat ist jedenfalls — das geht aus meinen Untersuchungen hervor — so leicht löslich in Wasser, daſs es analysenrein aus der wässerigen Lösung kaum erhalten werden kann.

Eine Thatsache, die ich im Verlaufe der Untersuchung öfters beobachtet habe und welche im Anfange sehr störend gewirkt hat, ist folgende: Eine Lösung, welche auf 1 Mol. KH_2PO_4 1 Mol. KOH enthält, in der also nach der citierten Arbeit von BERTHELOT K_2HPO_4 vorhanden sein muſs, zieht sehr stark Kohlensäure an. So kann man sie z. B. an kohlensäurehaltiger Luft auf dem Wasserbade nicht eindampfen; man erhält dann regelmäſsig zunächst eine groſse Menge von kohlensaurem Kalium. Bekanntlich verhält sich in Bezug auf die Kohlensäureaufnahme eine Lösung von Na_2HPO_4 ganz analog;[5] sie braust dann mit stärkeren Säuren auf, enthält also die Kohlensäure chemisch gebunden. Doch krystallisiert aus derselben wieder das Dinatriumphosphat aus, während bei der Kaliumverbindung die Sache anders liegt; hier erhält man zunächst Kaliumkarbonat und dann Monokaliumphosphat, resp. die zuerst beschriebene intermediäre Verbindung $K_5H_4(PO_4)_3 + H_2O$.

---

[1] L. c. siehe Seite 384. — [2] *Ann. Chim.* [1802] **40**, 176.
[3] 6. Aufl., **2**, 1, S. 30. — [4] *Ann. Chem. Pharm.* [1847] **61**, 62.
[5] *Lieb. Ann.* [1847] **62**, 349 und [1851] **79**, 112 und HEIDENHAIN und LOTH. MEYER, *Ann.* Suppl. 2, [1862/3] 157.

II. Molekularverbindungen von Orthophosphorsäure und Monoalkaliphosphaten.

Rammelsberg beschreibt in seiner Arbeit über Lithium- und Thalliumphosphate [1] ein übersaures Lithiumphosphat von der Formel $LiH_5(PO_4)_2 + H_2O = H_3PO_4\ LiH_2PO_4 + H_2O$. Da derartige Verbindungen für die theoretische Chemie manches Interesse besitzen, so habe ich untersucht, ob auch die übrigen Alkalien mit der Orthophosphorsäure „übersaure Salze" geben. Es gelang mir in der That, die entsprechenden Verbindungen des Kaliums, Ammoniums und Natriums zu erhalten, die ich im folgenden kurz beschreibe.

1. Fünffachsaures Kaliumorthophosphat
$KH_5(PO_4)_2 = .KH_2PO_4.H_3PO_4$.

Es wurden Monokaliumphosphat- und Orthophosphorsäurelösung in molekularem Verhältnisse miteinander vermischt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade fast bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Nach dem Erkalten (eventuell auch erst nach längerem Stehen) schied sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Krystallisation ab. Die Kalium- und Phosphorsäurebestimmungen wurden ausgeführt, wie oben angegeben, das Wasser in der Weise bestimmt, daſs die Substanz mit Bleioxyd oder Magnesiumoxyd gemengt und in Porzellantiegel geglüht wurde.

0.4729 g	verloren beim Glühen	0.0943 g	entspr.	19.94% H_2O,
0.6786 g	„ „ „	0.1356 g	„	19.98% H_2O,
0.3767 g	gaben	0.3553 g $Mg_2P_2O_7$	„	60.34% P_2O_5.
0.4452 g	„	0.1645 g K_2SO_4	„	19.95% K_2O,

	Gefunden	Ber. für $KH_5(PO_4)_2$
H_2O	19.96	19.23
P_2O_5	60.34	60.68
K_2O	19.95	20.09
	100.25	100.00

Der Umstand, daſs etwa 0.7% H_2O zu viel gefunden wurde, ist darauf zurückzuführen, daſs die Substanz hygroskopisch ist und auch beim Pressen zwischen Thonplatten im Vacuum über Schwefelsäure hartnäckig etwas Wasser zurückhält. Geschmack und Reaktion des Salzes ist natürlich sehr stark sauer. Genaueres über die Krystallform konnte nicht festgestellt werden; die Krystalle bilden nach einer Achse sehr stark verlängerte Nadeln, die meist die ganze Breite der Krystallisierschale einnehmen und leicht decimeterlang

[1] *Berl. akad. Ber.* [1882] 283.

erhalten werden; oft erscheinen sie durch Vorherrschen eines Flächenpaares abgeplattet. Jedenfalls sind sie gänzlich verschieden vom Monokaliumphosphat. Bringt man einen Krystall mit Alkohol in Berührung, so wird er sofort milchweifs; es ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, dafs der Alkohol die Verbindung zersetzt, indem die Phosphorsäure aufgelöst wird und das Monokaliumphosphat ungelöst zurückbleibt. Bei mäfsiger Glühhitze entweicht zunächst Wasser, dann langsam freie Phosphorsäure, und es hinterbleibt schliefslich ein über dem Bunsenbrenner unschmelzbarer, in Wasser fast unlöslicher Rückstand von monometaphosphorsaurem Kalium. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde zu ca. 127° bestimmt; die Schmelze erstarrt nicht wieder und bildet eine zähe Masse, die sich in lange Fäden ausziehen läfst.

Es wurde auch das entsprechende Ammoniumsalz aus Diammoniumphosphat und etwas mehr als der berechneten Menge Orthophosphorsäure dargestellt. Dasselbe verhält sich in Bezug auf Krystallform, Reaktion und Zersetzbarkeit durch Alkohol dem Kaliumsalz völlig analog und besitzt zweifellos die entsprechende Zusammensetzung $NH_4H_5(PO_4)_2$. Von einer Analyse desselben konnte deshalb Abstand genommen werden.

2. Fünffachsaures Natriumorthophosphat $NaH_5(PO_4)_2$.

Dies Salz wurde genau wie das Kaliumsalz dargestellt.

Die analytischen Resultate sind folgende:

0.3867 g	verloren beim Glühen mit PbO 0.0825 g	entspr.	21.33% H_2O,
0.2939 g	gaben 0.2983 g $Mg_2P_2O_7$	„	64.92% P_2O_5,
0.2510 g	„ 0.0801 g Na_2SO_4	„	13.94% K_2O.

	Gefunden	Ber. für $NaH_5(PO_4)_2$
H_2O	21.33	20.64
P_2O_5	64.92	65.14
Na_2O	13.94	14.22
	100.19	100.00

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 131°, also etwas höher, als der des Kaliumsalzes; im übrigen sind die Eigensetchaftender beiden Verbindungen völlig dieselben, und was oben für die Kaliumverbindung gesagt wurde, gilt auch für das Natriumsalz. Die Krystalle sind in Habitus und Aussehen ganz übereinstimmend, was sehr auffallend ist, da Kalium- und Natriumsalze fast nie isomorph sind. Leider waren die Substanzen zu einer krystallographischen Untersuchung ganz ungeeignet.

Kurz zusammengefafst sind die Resultate meiner Untersuchung folgende:

1. Dikaliumphosphat ist bis jetzt nicht krystallisiert erhalten worden, und alle darauf bezüglichen Angaben in der Litteratur sind unrichtig. Was BERZELIUS für Dikaliumphosphat hielt, ist wahrscheinlich die unter 2 erwähnte intermediäre Verbindung.

2. Aus einer Monokaliumphosphat und Kaliumkarbonat enthaltenden wässerigen Lösung erhält man die Verbindung

$$K_5H_4(PO_4)_3 + H_2O = 2K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + H_2O.$$

3. Aus Monokaliumphosphat und 1 Mol. Kali haltender Lösung erhält man eine Verbindung von der Formel

$$K_7H_5(PO_4)_4 + 2H_2O = 3K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + 2H_2O.$$

4. Kalium-, Ammonium-, und Natriumphosphat geben mit überschüssiger Phosphorsäure fünffachsaure Salze von der Formel

$$\overset{\mathrm{I}}{M}H_5(PO_4)_2.$$

München, Laboratorium des mineralogischen Institutes.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1893.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff, von H. J. VAN DE STADT. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 322—332.)

Zunächst wurde festgestellt, dafs der langsamen Oxydation annähernd die Gleichung: $4PH_3 + 5O_2 = 2PO_2H + 2PO_3H_3 + 2H_2$ entspricht. Die metaphosphorige Säure PO_2H bildete sich in glänzenden federförmigen Krystallen beim Diffundieren von Sauerstoff in PH_3 bei $25^1/_2$ mm Druck. Durch wenig Wasserdampf geht dieselbe in krystallisirte PO_3H_3 über. Ferner wurde gefunden, dafs Explosion nicht durch stark ausgeprägte vorangehende Beschleunigung der Oxydation eingeleitet wird, sondern dafs grofse Oxydationsgeschwindigkeiten ohne Explosion und kleine Geschwindigkeiten mit Explosion vorkommen können. Wiewohl nun Verdünnung Explosion herbeiführt, so beruht dies doch nicht auf einer Reaktionsbeschleunigung durch die Verdünnung. Feuchtigkeit hemmt die Umwandlung bei grofser Verdünnung. *Hofmann.*

Die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen: Komponenten, binäre und ternäre Verbindungen, in ihrem Zusammenhang dargestellt, von N. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 359—389). *Hofmann.*

Die molekulare Zusammensetzung von Flüssigkeiten, von WILLIAM RAMSAY und JOHN SHIELDS. (*Journ. chem. soc.* **63**, 1089—1109.)

Studium der Eigenschaften einiger starker Lösungen, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Journ. chem. soc.* **63**, 998—1027.)

Die Untersuchung, bei welcher Wasser, Benzol, Eisessig, Schwefelsäure und Naphthalin als Lösungsmittel herangezogen wurden, ergab, dafs die geringen Unregelmäfsigkeiten, die bei schwachen Lösungen auftreten, nicht als unwesentlich angesehen werden dürfen, da sie bei starken Lösungen die markanteste Erscheinung bilden. Es scheint bewiesen, dafs diese Unregelmäfsigkeiten eine Folge der Gegenwart definierter Verbindungen des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz sind, und dafs die Existenz solcher Verbindungen nicht auf Fälle beschränkt ist, in denen Wasser als Lösungsmittel dient. *Moraht.*

Das chemische Potential der Metalle, von W. D. BANCROFT. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 289—297.)

Über die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und komplexer Salze, von K. ZENGELIS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 298—313.)

Hofmann.

Die Benutzung von Kupfernitrat im Voltameter, und das elektrochemische Äquivalent des Kupfers, von FREDERICK E. BEACH. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 81—88.)

Zwei Versuchsreihen ergaben als Äquivalent des Kupfers $(3294.8 \pm 0{,}43) \times 10^{-7}$ und $(3293{,}9 \pm 0{,}39) \times 10^{-7}$; aus dem von RICHARDS (*diese Zeitschr.* **1**, 150 ff.) gefundenen Atomgewicht für Cu = 63.644 berechnet, ergiebt sich Äq. = $(3294.5 \pm 0{,}1) \times 10^{-7}$. *Moraht.*

Über den osmotischen Druck, von ANDREA NACCARI. 2. Mitteilung. (*Atti della R. Accademia dei Lincei* **5**, 136 [1893]).

Über das thermoelektrische Verhalten magnetisierter Metalle, von BLASERNA. (*Atti della R. Accademia dei Lincei* **6**, 162 [1893].)

Über die elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen, von CARRARA. (*Atti della R. Accademia dei Lincei* **5**, 148 [1893]).

Studium über die Erscheinungen bei gleichzeitig zusammentreffenden Kontrastfarben; sowie ein Photometer zur Messung der Intensität verschieden gefärbten Lichtes, von ALFRED M. MAYER. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 1—22.)

Über die Hypothese der Farbe der Jonen, von GAETANO MAGNANINI. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 56—62.)

Aus seinen Versuchen über die Salze der Violursäure mit Kalium, Natrium und Ammoniak schliefst Verfasser, dafs, um gleichartige Absorptionsspektren verschiedener Salze zu bekommen, die Gegenwart des gleichen gefärbten Jons nicht notwendig sei, und dafs deshalb das experimentelle Resultat OSTWALDS nicht notwendig zur Hypothese der gefärbten Jonen führt. Ferner soll eine Änderung des Dissoziationsgrades des gefärbten Salzes eine Änderung in der Färbung und der Absorptionsintensität auch dann nicht herbeiführen, wenn von den beiden Teilen des Salzes, nämlich dem dissoziierten und dem nicht-dissoziierten Anteil, der eine zweifellos farblos ist. Diese Schlüsse stützen sich auf die Beobachtung des Verfassers, dafs die Lösungen der Violursäure selbst in alkalifreiem Wasser farblos seien, und dafs die verschiedenen Salzlösungen obiger Säure ein gleiches Absorptionsspektrum besitzen. *Hofmann.*

Über die Farbe der Jonen, von J. WAGNER. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 314-321.) Entgegnung an H. G. MAGNANINI. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 56.)

Entgegen den Beobachtungen des letzteren findet J. WAGNER, dafs die Lösungen der Violursäure in reinem Wasser violett gefärbt sind, und dafs daher das Violursäurejon selbst gefärbt ist. Da ferner die Salze der Säure mit verschiedenen Basen sehr verschieden gefärbt sind, wie aus der dem Original beigegebenen Farbendrucktafel ersichtlich, so ist den Behauptungen MAGNANINIS die experimentelle Grundlage entzogen. *Hofmann.*

Über die Absorption des Lichts im Platin bei verschiedenen Temperaturen, von G. B. RIZZO. (*Atti della R. Accademia di Scienze di Torino*, XXVIII, **15**, 823.)

Platin ist, wie Gold, Silber, Eisen, in sehr dünnen Blättchen für Licht, wenn auch in geringem Grade, durchlässig, und zwar für die Strahlen zwischen rot und blau. Verfasser konstatierte, dafs diese Durchlässigkeit für Licht bei zunehmender Temperatur wächst, und zwar ist die Zunahme der Transparenz für die stärker brechbaren Strahlen gröfser. Verfasser ist der Ansicht, hier eine neue Beziehung zwischen Licht und Elektrizität gefunden zu haben, wenn das Platin in diesem Verhalten nicht etwa isoliert dasteht. Mit steigender Temperatur erhöht sich der galvanische Widerstand eines Leiters, und ebenso seine Durchlässigkeit für das Licht, während für die diaphanen Körper bei Zunahme der Temperatur der galvanische Widerstand und gleichzeitig die Durchlässigkeit für Licht abnimmt. *Sertorius.*

Über das ultraviolette Linienspektrum des elementaren Bor, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*Separatabdr. der Denkschr. math.-naturw. Klasse k. Akad. LX.*)

Die wesentlichen und charakteristischen Hauptlinien des Bor liegen im Ultravioletten, nämlich $\lambda = 3451.3$; $\lambda = 2497.7$; $\lambda = 2496.8$. Unter diesen ist die Doppellinie $\lambda = \begin{cases} 2497.7 \\ 2496.8 \end{cases}$ die kräftigste im ganzen Spektrum. Die meisten anderen ultravioletten Borlinien treten bei der spektrographischen Aufnahme viel früher hervor, als die wenigen sichtbaren Borlinien, worin das Borspektrum sich dem Spektrum des Siliciums und Kohlenstoffs ähnlich verhält.

Zu diesen Messungen wurde zwischen Borkrystallen in Bleifassung in einer Wasserstoffatmosphäre der Induktionsfunke überschlagen gelassen. Schlägt der Funke durch wässerige Borsäurelösung, oder zwischen mit Borsäurelösung befeuchteten Kohlenelektroden über, so erhält man das LECOQsche Verbindungsspektrum. Dagegen bringt der starke Induktionsfunken von sechs Leydenerflaschen zwischen mit Borsäure getränkter Holzkohle in einer Wasserstoffatmosphäre das Spektrum des elementaren Bors hervor. *Hofmann.*

Über das Spektrum des Thalliums und seine Beziehung zu den homologen Spektren des Indiums und Galliums, von HENRY WILDE. (*Proc. Roy. Soc.* **58**, 369—372.)

Die Bogenspektren des Thalliums, Indiums und Galliums zeigen homologe Linienpaare in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte: $Tl = 204$, λ 6560.5349; $In = 113.4$, λ 4510.4101; $Ga = 70$, λ 4170.4031. Die Raumweiten zwischen jedem homologen Linienpaar wachsen in der gleichen Reihenfolge.

Moraht.

Anorganische Chemie.

Die Prinzipien der Theorie der chemischen Formen und einige Voraussagungen derselben, von FLAWIAN FLAWITZKY. (*Ber. deutsch. chem Ges.* **26**, 1534—1538.)

Angesichts einiger neu entdeckter Verbindungen, wie der sehr wasserhaltigen Salze $2MgBr_2 . PbBr_2 + 16H_2O$ und $2MgJ_2 . PbJ_2 + 16H_2O$ (R. OTTO und D. DREWS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 623 Ref., **25**, 190 Ref.) erinnert Verfasser an eine früher (*Journ. d. russ. chem. Ges.* [1891] **23**, 101—126) von ihm aufgestellte Theorie, welche die Existenzfähigkeit dieser Verbindungen voraussagte.

Moraht.

Studien über die Bildung von Ozon aus Sauerstoff, Teil II, von W. A. SHENSTONE und MARTIN PRIEST. (*Journ. chem. soc.* **63**, 938—961.)

Die Hauptresultate der ausgedehnten Untersuchung sind: Bei der durch stille elektrische Entladung bewirkten Umwandlung von Sauerstoff in Ozon ist die bei gegebener Temperatur und Druck zu erhaltende Ozonmenge nahezu unabhängig von dem zur Erzeugung der Entladung angewandten Unterschied des Potentials, wenn nur der Entladungsweg nicht zu kurz ist. Ist letzteres nicht der Fall, so steht die zu erhaltende Ozonmenge im umgekehrten Verhältnis zum benutzten Potentialunterschied. Die Ozonbildung geschieht schneller bei Anwendung hoher Potentialdifferenzen, als bei der von geringen. *Moraht.*

Bemerkung über die Stereoisomerie von Stickstoffverbindungen, von S. U. Pickering. (*Journ. chem. soc.* **63**, 1069—1075.)

Eine neue Art der Darstellung des Silbersalzes der Stickstoffwasserstoffsäure, von Angelo Angeli. (*Atti della R. Accademia dei Lincei,* **12**, 569 [1893].)

Verfasser wollte untersuchen, ob bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazin nicht die Verbindung $HO - N = N - N = N - OH$ entstünde, analog der Reaktion $HO - NH_2 + NO_2H = HO - N = N - OH$. Die Versuche ergaben, dafs wahrscheinlich nur eine Amingruppe des Hydrazins im stande ist, mit salpetriger Säure zu reagieren. Bei Einwirkung von Silbernitritlösung auf eine Lösung von schwefelsaurem Hydrazin entsteht sofort das sehr explosive Silbersalz der Stickstoffwasserstoffsäure. Der Verlauf der Reaktion ist folgender:

$$H_2N - NH_2 + NO_2H = H_2N - N = N - OH + H_2O.$$
$$H_2N - N = N - OH = \underset{\diagdown\diagup \atop NH}{N = N} + H_2O.$$

Die Darstellung ist so einfach, dafs Verfasser sie für Vorlesungsversuche empfiehlt. Ein Reagierglas wird zur Hälfte mit einer gesättigten Lösung von Silbernitrat gefüllt und eine ebenfalls gesättigte Hydrazinsulfatlösung zugesetzt. Nach einigen Augenblicken wird der weifse, krystallinische Niederschlag auf ein Filter gebracht und ausgewaschen und etwas von der noch feuchten Verbindung auf einem Drahtnetz oder dergl. zur Explosion erhitzt. *Sertorius.*

Einwirkung von Königswasser auf Schwefelkohlenstoff, von Schlagdenhauffen und Bloch. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **28**, 241—242.)

Wie zu erwarten, entsteht der zuerst von Kolbe erhaltene Körper CCl_3SO_2Cl.

Hofmann.

Einwirkung des elektrischen Flammenbogens auf den Diamanten, das Bor und das krystallisierte Silicium, von H. Moissan. (*Compt. rend.* **117**, 423—425.)

Wird Diamant in einem Kohlentiegel der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens ausgesetzt, so zerfällt er zuerst nach den Spaltungsrichtungen in kleine Bruchteile, welche sich stark aufblähen, in Graphit übergehen und durch Oxydation gelbes Graphitoxyd liefern. Bei der Temperatur des elektrischen Bogens — schon bei 30 Volt und 40 Amp. — ist also der Graphit die beständige Modifikation des Kohlenstoffs. (Vergl. Rousseau, *diese Zeitschr.* **5**, 311.) Reines amorphes Bor, in derselben Weise behandelt, nimmt eine rote Färbung an, strahlt einen lebhaften grünen Schein aus und verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen. An den Elektroden findet man schwarze, aus Borkarbid bestehende Massen. Silicium schmilzt im Flammenbogen und geht unter Siedeerscheinung in blafsgrüne Krystalle von Siliciumkarbid über.

Rich. Jos. Meyer.

Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Siliciumkarbids, von H. Moissan. (*Compt. rend.* **117**, 425—428.)

Bildungsweisen für krystallisiertes Siliciumkarbid (Carborundum, vergl. Mülhäuser, *diese Zeitschr.* **5**, 105) sind folgende: 1. Man löst Kohlenstoff in schmelzendem Silicium bei 1200—1400°, oder man erhitzt ein Gemisch von Silicium und Kohlenstoff im Atomverhältnis 1 : 1 im elektrischen Ofen und behandelt die erhaltene Krystallmasse mit konzentrierter Salpetersäure und Flufs-

säure und mit Salpetersäure und Kaliumchlorat. Gelbe oder blaue durchsichtige Krystalle. 2. Man erhitzt Siliciumeisen mit einem Überschufs von Silicium oder ein Gemisch von Eisen, Silicium und Kohlenstoff, noch einfacher Eisen, Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen, zieht das Eisen mit Königswasser aus und reinigt den Rückstand, wie oben. 3. Man reduziert Kieselsäure mittelst Kohle im elektrischen Ofen. 4. Man vergast metallisches Silicium in einem kleinen länglichen Kohletiegel, dessen unterer Teil im elektrischen Ofen auf die höchste erreichbare Temperatur erhitzt wird. Es bilden sich schwach gefärbte, prismatische Nadeln von Siliciumkarbid.

Die Beständigkeit dieser Verbindung ist eine sehr grofse. In ganz reinem Zustande bildet sie farblose Krystalle, welche lebhaft auf das polarisierte Licht wirken. Dichte = 3.12. Sie ritzen Chromstahl und Rubin mit Leichtigkeit. Im Sauerstoffstrom auf 1000° erhitzt, verbrennen sie, ebenso, wenn auch langsam, beim Erhitzen mit Bleichromat. Dagegen sind schmelzendes Kaliumnitrat und -chlorat, sowie konzentrierte Säuren, Königswasser und Flufssäure ohne Einwirkung. Schmelzendes Ätzkali löst das Karbid bei Rotglut unter Bildung von Karbonat und Silikat. Seine Zusammensetzung ist SiC. *Rich. Jos. Meyer.*

Zersetzung von Kalium- und Natriumstannat unter der Einwirkung von Kohlensäure oder von Alkalikarbonaten, von A. Ditte. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30** (1893), 282—285.)

Leitet man in eine Lösung von Alkalistannat Kohlensäure ein, so scheidet sich Zinnsäure als gelatinöser, in verdünnten Säuren löslicher Niederschlag aus. Bringt man festes, krystallisiertes Stannat mit Kohlensäure in Berührung, so ist die abgeschiedene Zinnsäure dichter und hat die Zusammensetzung $SnO_2.H_2O$. Wird die Kohlensäure in die Lösung eines Gemisches von Stannat mit einem Überschufs von Alkalikarbonat eingeleitet, so bildet sich Zinnsäure von nicht gelatinöser Beschaffenheit, welche sich leicht absetzt. Derselbe Niederschlag entsteht bei der direkten Einwirkung von Alkalibikarbonat, während neutrale Karbonate Alkalistannatlösungen nicht verändern. Über den Mechanismus dieser Reaktion s. im Original. *Rich. Jos. Meyer.*

Notiz über Bleitetracetat, von A. Hutchinson und W. Pollard. (*Journ. chem. soc.* **63**, 1136—1137.)

Die beim Erkalten der heifsen Lösung von Mennige in Eisessig sich ausscheidenden Krystalle sind Bleitetracetat; sie schmelzen bei 175° und zersetzen sich mit Wasser sofort zu PbO_2 und Essigsäure. Ihre Lösung in konzentrierter Salzsäure liefert mit Salmiak das bekannte gelbe Doppelsalz $PbCl_4.2NH_4Cl$ (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 103, 338.) *Moraht.*

Notiz über die Einwirkung des Lichtes auf das metawolframsaure Natron, von C. Schoen. (*Bull. soc. ind. Mulh.* 1893, 277—279.)

Die durch Einwirkung des Lichtes infolge von Reduktion des metawolframsauren Natrons auf der Pflanzenfaser (Baumwolle) verursachte blaue Färbung verschwindet in der Dunkelheit. Kupfersalze verzögern die Reduktion, Zinnsalz befördert dieselbe. *Rich. Jos. Meyer.*

Versuche über Verbrennung, von R. Lüpke. (*Zeitschr. physik.-chem. Unterricht.* **6**, 284—288.)

Hervorzuheben ist das Verfahren, den Sauerstoffverbrauch beim Rosten des Eisens anschaulich zu machen. In einem Scheidetrichter werden aus Blumendraht gefertigte, 1 cm weite Spiralen mit engen Windungen mit stark kohlensäurehaltigem

Wasser befeuchtet; der Scheidetrichter selbst befindet sich in einer umgekehrten Glocke, die mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist. Das Ablafsrohr des ersteren steht mit einem Manometer in Verbindung. Schon nach 15 Minuten zeigen sich Rostflecke, und die Flüssigkeit des Manometers, hier Indigolösung, steigt in dem verbundenen Schenkel. *Hofmann.*

Gelatinöses Silbercyanid, von LEO K. FRAKEL. (*Journ. Frankl. Inst.* **136**, 157—158.)

Aus einer Schmelze von Chlorsilber mit Cyankalium erhielt FRANKEL einmal nach dem Aufnehmen mit Wasser einen durchsichtigen gelatinösen, $Al(OH)_3$ ähnlichen Niederschlag, der sich als etwas unreines Cyansilber erwies. Eine abermalige Darstellung der Modifikation gelang bisher nicht. *Moraht.*

Über einige im Mittelalter bekannte Metalllegierungen, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30**, 285—288.)

In einem alchimistischen, arabischen Buche aus der Zeit der Kreuzzüge findet sich eine Vorschrift zur Darstellung einer Legierung aus Antimon und Kupfer (alchimistisches Gold) durch Glühen des letzteren mit Schwefelantimon. Andere Angaben über eine Legierung von Eisen und Kupfer mittelst Realgar, sowie von Eisen und Zinn finden sich im „Liber sacerdotum", dessen lateinischer Text, wie er jetzt vorliegt, aus dem 13. Jahrhundert stammt, dessen Ursprung aber auf griechische Quellen zurückzuführen ist. *Rich. Jos. Meyer.*

Analytische und angewandte Chemie.

Eine quantitative Methode der Trennung von Jod von Chlor und Brom, von D. S. MACNAIR. (*Journ. chem. soc.* **63**, 1051—1054.)

Auf die Beobachtung, dafs Jodsilber durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Jodat oxydiert wird ($K_2Cr_2O_7 + AgJ + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + AgJO_3 + 4H_2O$), während Chlor- und Bromsilber bei obiger Behandlung unter Bildung von Silbersulfat die Halogene verlieren, gründet MACNAIR folgende Trennungs- und Bestimmungsmethode: Die drei Halogene werden als Silbersalze gefällt, filtriert, ausgewaschen, mit möglichst wenig Wasser vom Filter gespült, mit 2g Kaliumdichromat, dann mit 15 ccm starker Schwefelsäure versetzt und bis zum Beginn von SO_3-Entwickelung erhitzt. Das Jod ist dann als Silberjodat in Lösung, während Chlor und Brom als solche verjagt sind; das Jodat wird mit überschüssiger schwefliger Säure reduziert und das Jod als AgJ gewogen. Fällt man nun das im Filtrat vorhandene und ursprünglich an Cl und Br gebunden gewesene Silber als AgCl und wägt und bestimmt gleichzeitig in einem gleichen Volum der untersuchten Lösung das Gesamtgewicht des aus AgCl, AgBr und AgJ bestehenden Niederschlages, so läfst sich aus dem nach der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 und nachheriger Reduktion mit SO_2 gefundenen Gewicht AgJ und dem im Filtrat davon gefundenen AgCl auch die in der ursprünglichen Lösung vorhandene Menge Chlor und Brom berechnen. *Moraht.*

Bestimmung des Stickstoffes in der Nitrocellulose, von E. v. KEUSSLER. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 51—53.)

Über die Bestimmung von Chloraten und Nitraten, sowie von Nitriten und Nitraten in einer Operation, von CHARLOTTE F. ROBERTS. (*Amer. J. science* (*Sill*). [3] **46**, 231—235.)

Die Thatsache, dafs Chlorate, mit HCl erhitzt, aus Jodkalium nur Jod freimachen, Nitrate aber bei Gegenwart von $MnCl_2$ (vergl. *diese Zeitschr.* **2**, 475. Ref.) daneben auch NO liefern, wird in sinnreicher Weise benutzt, um beide Säuren gleichzeitig zu bestimmen, indem die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Jods durch Titration ermittelt und zugleich die Menge des gebildeten NO gemessen wird. Aus letzterer läfst sich die Menge des vorliegenden Nitrats berechnet worauf man durch Subtraktion dieser Gröfse vom gefundenen Gesamt-Jod die Chloratmenge ermittelt. Ebenso lassen sich Nitrite und Nitrate nebeneinander bestimmen, die beide mit HCl und $MnCl_2$ aus Jodkalium unter NO-Bildung Jod freimachen: Gefundenes Gewicht NO = a, gefundenes Gewicht J = b, vorhandenes Gewicht HNO_3 = x und vorhandenes Gewicht von HNO_2 = y, so ist

$$\frac{30}{63}\,x + \frac{30}{47}\,y = a, \text{ und } \frac{379.5}{63}\,x + \frac{126.5}{47}\,y = b,$$

woraus folgt: $x = 0.249b - 1.049a$ und $y = 2.35a - 0.186b$. *Moraht.*

Über die Reduktion der Salpetersäure durch Ferrosalze, von CHARLOTTE F. ROBERTS. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 126—134.)

Die wesentlichen Schlufsfolgerungen der Untersuchung lauten: Man erhäl, nach obiger Methode die besten analytischen Resultate, wenn man das Gas vor dem Auffangen durch Jodkalium leitet und das Gesamtvolum des aufgefangenen Gases in Rechnung bringt. Bei Anwendung von Jodkalium würde die Gegenwart von Luft das Gesamtvolum vergröfsern; ist aber die Luftmenge nur gering, so wird der Fehler ausgeglichen durch die Löslichkeit des Stickoxydes in Natronlauge (welch letztere zur Absorption der zum Übertreiben der letzten Gasreste ins Eudiometer (HEMPEL-Bürette) benutzten Kohlensäure dient). Wegen dieser Löslichkeit von NO in NaOH mufs das Gasvolum bald nach Beendigung der Reaktion abgelesen werden. Bei Anwendung sehr verdünnter Salzsäure gelangt man, wenn auch langsamer, zu dem gleichen Resultat; dieses ist bei Benutzung von Jodkalium auch dann genau, wenn nur ein sehr geringer Überschufs von Ferrochlorid verwandt wurde. *Moraht.*

Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung von Phosphorsäure mit Magnesiamixtur, von N. v. LORENZ. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 64—67.)

Bei langsamem Zusatz von Magnesiamischung zu einer stark ammoniakalischen Phosphatlösung wird etwas Magnesia ausgefällt, was sich durch Zusatz von geringen Mengen Zitronensäure vermeiden läfst. *Rosenheim.*

Die Anwendung von Natriumsuperoxyd als analytisches Reagens, von JOHN CLARK. (*Journ. chem. soc.* **63**, 1079—1083.)

Zur Oxydation von Pyriten, Zinkblende und Bleiglanz empfiehlt CLARK im Gegensatz zu HEMPEL (*diese Zeitschr.* **3**, 193) die Anwendung von Natriumsuperoxyd allein ohne Beimengung von Natriumkarbonat. Ferner eignet sich Na_2O_2 nicht nur zum Nachweis, sondern auch besonders zur quantitativen Bestimmung von Chrom in Chromerzen; auch das Chrom in feingepulvertem Chromeisenstein wird bei mäfsigem Erhitzen völlig zu Chromat oxydiert. Endlich leistet eine Lösung von Natriumsuperoxyd gute Dienste zur quantitativen Trennung des Mangans von Zink, Nickel und Kobalt. Über analytische Einzelheiten vergl. das Original. *Moraht.*

Zwei Hauptpunkte des toxikologischen Nachweises der Metalle, v
M. M. GARNIER. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **28**, 193—195.)

Eine rasche Methode zur vollständigen Fällung des Arsens als Pent-sulfid und zur Trennung desselben von Wismut, Blei, Antimo und ähnlichen Metallen, von FRED. NEHER. (*Zeitschr. anal. Che.* [1893] **32**, 45—51.)

In eine sehr stark salzsaure Lösung, die auf 1 Teil Wasser mindeste 2 Teile Salzsäure (1.20) enthält, leitet Verfasser anderthalb Stunden bei g wöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff. Es fällt dann alsbald Arse pentasulfid nieder, das im GOOCHschen Tiegel filtriert, mit heifsem Alkoh gewaschen und bei 100° getrocknet wird, um hierauf direkt gewogen zu werde Von wesentlicher Bedeutung ist es, dafs jede, auch die geringste Erwärmu der Lösung vermieden wird: deshalb wird die notwendige Salzsäure allmäli in kleinen Portionen zugesetzt. Die Methode soll sich zur Trennung d Arsens von Blei, Wismut, Cadmium und Antimon eignen, da diese Metalle na Angabe des Verfassers aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserst gar nicht gefällt werden. *Rosenheim.*

Trennung von Arsen und Antimon, von M. L. BELZER. (*Journ. Phar Chim.* [5] 28, 97—99.)

Volumetrische Bestimmung der Alkalien in den Alkaliarseniten, v M. G. FAVREL. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **28**, 301—302.) *Hofmann.*

Titerstellung von Säuren mittelst Natriummetalls, von E. NEITZEL. (*Zeitsc anal. Chem.* [1893] **32**, 422—423.)

Reines, unter Petroleum abgewogenes Natrium soll, im Alkohol gelöst, z Titerstellung von Säuren verwendet werden. *Rosenheim.*

Über Borax als Grundlage der Acidimetrie, von Th. SALZER. (*Zeitsc anal. Chem.* [1893] **32**, 529—537.)

Verfasser empfiehlt, wie RIMBACH (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 519), Borax z Titration von Säuren. Als Indikator ist Lackmus am meisten zu empfehlen, n bei konzentrierten anorganischen Säuren verdient Methylorange den Vorzug. *Rosenheim.*

Die Beständigkeit von Normallösungen von Brechweinstein, von HIPPOLY GRUENER. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 206—208.)

16 g Brechweinstein und 20—30 g Weinsäure, in einem Liter Wasser gel lassen sich nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure als beständige Normallösung Einstellung von Jodlösungen bei Antimonbestimmungen benutzen. Das allmähli Auftreten der blauen Jodstärkefärbung bei Gegenwart von Antimonsalzen, man bei Anwendung des ähnlichen Arsenits als Norm beobachtet hat, wird vermieden. *Moraht.*

Neue volumetrische Methode zur Gehaltbestimmung der FOWLERsch Lösung und des Brechweinsteins, von St. GYÖRY. (*Zeitschr. an Chem.* [1893] **32**, 415—421.)

Arsenige und antimonige Säure werden in salzsaurer Lösung mit $^1/_{10}$ nor bromsaurem Kalium unter Benutzung von Methylorange als Indikator, welc durch einen Überschufs von Bromat sofort entfärbt wird, nach der Gleichung

$$2KBrO_3 + 2HCl + 3R_2O_3 = 2KCl + 2HBr + 3R_2O_5$$

titriert. *Rosenheim.*

Über die jodimetrische Bestimmung von Nitraten, von HIPPOLYTE GRUENER. (*Amer. J. science* (*Sill*) [3] **46**, 42—50.)

Folgende Methoden zur Nitratbestimmung werden vorgeschlagen: Kochen des Nitrats (nicht über 0.05 g) mit der zehnfachen Menge Jodkalium und 17 bis 20 ccm Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1.43, Auffangen des entwickelten Jods in bekannten Mengen alkalischer $^1/_{10}$ Normal-Arsenitlösung, Titration des unveränderten Arsenits mit Jodlösung und Berechnung des Nitrats nach der Reaktionsgleichung: $2HNO_3 + 6HJ = 4H_2O + 2NO + 3J_2$. Ferner Kochen des Nitrats mit überschüssiger salzsaurer Antimontrichloridlösung von bekanntem Gehalt, Auffangen der Reaktionsgase in Jodkalium, Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat, Bestimmung des unveränderten Trichlorids im Rückstande und Berechnung des Nitrats nach der Gleichung: $3SbCl_3 + 2HNO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + 2NO + 4H_2O$. Obschon die Beleganalysen befriedigend sind, erscheinen dem Referenten beide Methoden wenig praktisch zu sein, schon wegen des komplizierten Apparates (s. Original) und der Notwendigkeit, nur frisch ausgekochtes Wasser verwenden zu können und alle Luft durch Kohlensäure vertreiben zu müssen. *Moraht.*

Unterschwefligsaures Natrium und übermangansaures Kalium. Ein mafsanalytischer Versuch von C. LUCKOW. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 53—57.)

Unterschwefligsaures Natrium wird sowohl in alkalischer, wie saurer Lösung durch Kochen mit Kaliumpermanganat zu schwefelsaurem Natron und unterschwefelsaurem Salz oxydiert. Dieses wird sowohl titrimetrisch, als auch durch direkten Nachweis des gebildeten unterschwefelsauren Salzes bewiesen.

Rosenheim.

Über die Bestimmung des Kupfers auf volumetrischem Wege mit Schwefelnatrium, von A. BORNTRÄGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 517—524.)

Verfasser prüft die zuerst von PELOUZE angegebene Methode und erhält gute Resultate, wenn das Kupfer in ammoniakalischer Lösung in der Kälte titriert wird, wobei der Endpunkt mit Hülfe einer alkalischen Bleilösung, oder noch besser mit Nitroprussidnatrium durch Tüpfeln erkannt wird. Von der Abwesenheit von Kupfer in der Lösung kann man sich am besten durch Zusatz von Ferrocyankalium oder von Schwefelnatrium zu einer abfiltrierten Probe überzeugen. Die Methode giebt auch gute Resultate bei Gegenwart von Zink und wurde vom Verfasser zur Analyse der verschiedensten Handelsprodukte mit Erfolg angewendet.

Rosenheim.

Vergleichung mafsanalytischer amerikanischer Zinkproben. (*Berg- und Hütt.-Ztg.* [1893] **52**, 337—339, 347—350.)

Auszug aus einer amerikanischen Broschüre. *Report on the technical Determination of Zink.* Read before the Colorado Scientific Society in Pueblo. June 11, 1892.“ Im Original einzusehen. *Rosenheim.*

Über den Verlauf der BUNSENschen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum, Flammenspektrum von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum und das Verbindungsspektrum der Borsäure, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*Separatabdr. der Denkschr. math.-naturw. Klasse k. Akad.* LX.)

Ein neuer Schwefelwasserstoff-Apparat für analytische Laboratorien, von L. L. DE KONINCK. (*Chem.-Ztg.* [1893] **17**, 61.)

Über hydrostatische Wagen und einige Hülfsmittel zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und festen Körpern, von F. SARTORIUS. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **13**, 388—390.) *Hofmann.*

Über eine Reitersicherung zu analytischen Wagen, von A. K. MARKL. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 431—433.)

Ein selbstthätiger Extraktionsapparat, von W. D. HORNE. (*Journ. Amer. chem. soc.* **15**, 270.)

Es wird ein Apparat beschrieben, der zum Zwecke der Analyse des Handelsdüngers das geeignete Auswaschen der löslichen Phosphate durch Wasser ohne Unterbrechung besorgt. *Oscar Piloty.*

Ein neues Gasvolumeter von allgemeiner Verwendbarkeit, von F. GANTTER. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 553—564.)

Der Apparat, dessen Konstruktion im Original einzusehen ist, hat vor anderen den Vorzug, daſs in ihm auch gasometrische Methoden, bei welchen ein Kochen der Reaktionsflüssigkeiten notwendig ist, ausgeführt werden können; so kann er z. B. zur Bestimmung des Nitratstickstoffes nach der Reaktion

$$2HNO_3 + 3Cu + 3H_2SO_4 = 2NO + 3CuSO_4 + 4H_2O$$

dienen. *Rosenheim.*

Zur Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen, von W. LEYBOLD. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 571—572.)

Über die Einrichtung des elektrolytischen Laboratoriums der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg-Westfalen, von H. NISSENSON und C. RÜST. (*Zeitschr. anal. Chem.* **32** [1893], 424—431.)

Die Elektrolyse von Iridium, eine Methode, ein elektrolytisches Bad von konstantem Gehalt zu erzielen, ohne Anwendung einer (Iridium) Anode, von WM. L. DUDLEY. (*Journ. Amer. chem. soc.* **15**, 274.)

Das erstrebte Ziel wird dadurch erreicht, daſs man um die Kohlenanode ein Säckchen mit $Ir(OH)_4$ aufhängt. *Oscar Piloty.*

Neue Apparate für die elektrolytische Darstellung der Alkali- und Erdalkali-Metalle, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 486—489.)

Beiträge zur Charakterisierung des Portland-Cementes, von R. und W. FRESENIUS. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 433—445.)

Der Schwefelsäureprozeſs der bei RUSSELS Verfahren oder einem der übrigen Hyposulfitprozesse erhaltenen Edelmetallsulfide, von C. KROUPA. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] **41**, 501—502.)

Über die Löslichkeit von Schwermetallsalzen in Zuckerlösungen, von J. STERN und J. FRÄNKEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 579.)

Kritische Studien über die Sulfidschwefelbestimmungsmethoden, von LEO. P. MARCHLEWSKI. (*Zeitschr. anal. Chem.* **32** [1893], 1—45, 403—411.)

Eingehende experimentelle Kritik der gebräuchlichsten Methoden. Im Original einzusehen. *Rosenheim.*

Zur Kenntnis des Aluminiumverfahrens der Gegenwart, von A. H. BUCHERER. (*Zeitschr angew. Chem.* [1893], 515—517.)

Zersetzung der Alkalialuminate bei Gegenwart von Thonerde oder Kohlensäure. — Industrielle Darstellung der Thonerde, von A. DITTE. (*Ann. Chim. Phys.* [6] (1893) **30**, 265—282.)

Vergl. hierzu *diese Zeitschr.* **3**, 477; **4**, 321 und 392.

Über die Einwirkung des Kohlenoxydes auf fein verteiltes Eisen und Mangan, von GUNTZ und SÄRNSTRÖM. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] **41**, 488—489.)

Referat aus *Teknisk Tidskrift* [1893] **61**.

Zur Bestimmung des Phosphors in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisensekreten, von J. SPÜLLER und S. KALMANN. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 538—550.)

Verfasser stellen fest, dafs die Phosphorsäurefällung durch Molybdänmischung auch bei Gegenwart gelöster Kieselsäure genaue Resultate ergiebt, falls die Temperatur der Lösung nicht zu hoch ist, und empfehlen folgende vereinfachte Bestimmungsmethode für Phosphor in Eisen und Stahl: Die in Salpetersäure (1.2) gelöste Substanz wird bis zum Entweichen aller nitrosen Dämpfe erhitzt, die Lösung mit 8 ccm einer dreiprozentigen Permanganatlösung gekocht, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch 4 ccm einer zehnprozentigen Kaliumnitritlösung reduziert und dann aus der auf 55—60° abgekühlten Lösung die Phosphorsäure mit 80 ccm Molybdänlösung gefällt. *Rosenheim.*

Mineralogie und Krystallographie.

Bei dem Bleihüttenprozefs in Freyhung erzeugte monticellitartige Krystalle, von W. VON GÜMBEL. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 269.)

Über künstliche Trona, von B. REINITZER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 573—575.)

Notiz zu der Abhandlung von CL. WINKLER: „Über künstliche Mineralien". Vergl. *diese Zeitschr.* **5**, 322. *Rosenheim.*

Über künstliche Trona, von CL. WINKLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 599.)

Canfieldit, ein neues Germanium-Mineral, und die chemische Zusammensetzung des Argyrodits, von SAMUEL L. PENFIELD. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 107—113.)

Ein in Bolivia, Südamerika, vorkommendes unbekanntes Silbererz erwies sich als germaniumhaltig (6.51—6.61 % Ge) und besitzt im wesentlichen die Formel Ag_8GeS_6 oder $4Ag_2S.GeS_2$. PENFIELD vermutet für Argyrodit die gleiche Zusammensetzung, für den WINKLER die Formel Ag_6GeS_5 oder $3Ag_2S.GeS_2$ annimmt. *Moraht.*

Über Mackintoshit, ein neues Thorium- und Uran-Mineral, von WM. EARL HIDDEN; mit Analysen von W. F. HILLEBRAND. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 98—103.)

Ein neues, in Texas gefundenes, schwarzes und undurchsichtiges Mineral (tetragonal, Härte = 5.5, spez. Gew. = 5.438 bei 21°) besafs nach der Analyse die Zusammensetzung $3SiO_2.UO_2.3(^3/_4ThO_2.^1/_4RO).3H_2O$ (R = Pb, Fe, Ca, Mg, K_2, Na_2 [Li_2]). *Moraht.*

Kehoeït, ein neues Phosphat aus Galena, Lawrence Co., S. D., von WM. P. HEADDEN. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 22—25.)

Ein neues, aus obiger Gegend stammendes weifses, amorphes Mineral, das in Wasser unlöslich, wenig löslich in konzentrierter Essigsäure und Ammoniak,

löslich in konzentrierter Kalilauge und verdünnten Mineralsäuren ist, zei der Analyse die Zusammensetzung $R_3P_2O_8 + 2Al_2P_2O_8 + 2Al_2(OH)_6$ - ($R = Zn\frac{2}{3} + Ca\frac{1}{3}$). *Mor*

Stibiotantalit, ein neues Mineral, von G. A. Goyder. (*Journ. cl* **68**, 1076—1079.)

Ein neues, in Westaustralien entdecktes Mineral (wahrscheinlich rh Härte 5—5.5, spez. Gew. 6.47—7.37, mit Diamantglanz, von blafs-rotg grünlich-gelber und gelber Farbe, Strich nahezu weifs) zeigte die Zusammen

	Probe 1	Probe 2
Ta_2O_5	51.13	51.95
Nb_2O_5	7.56	4.49
Sb_2O_3	40.23	38.04
Bi_2O_3	0.82	0.79
NiO	0.08	Spur
Fe_2O_3	Spur	0.39
CuO	—	0.30
Mn	Spur	Spur
SiO_2	—	3.14
H_2O bei Rotglut	0.08	0.61
Summa	99.90.	99.71.

Mo

Piedmondit und Scheelit aus ehemaligem Rhyolith von South M Pennsylvania, von George H. Williams. (*Amer. J. science* (**46**, 50—57.)

Ein Meteorit von Cross Roads, Wilson Co, N. C., von Edwin E. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 67.)

Die goldhaltigen Flufsadern des Meadow Lake, Kalifornien, von W Lindgren. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 201—206.)

Alnoit, welcher eine ungewöhnliche Abart von Melilith enth C. H. Smyth Jr. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 104—107.)

Aktinolith-Magnetit-Schiefer aus der Mesabé-Eisen-Region in M Minnesota, von W. S. Bayley. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 1

Beschreibung des Rowlandits, von W. E. Hidden und W. F. Hil (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 208—212.)

Nach der Analyse wird für jenes seltene Mineral die einfache Form

$$\overset{III}{Si_4}\overset{II}{R_4}RFl_2O_{14} = \overset{II}{R}\left\langle \begin{array}{l} \overset{\overset{III}{RFl}}{\|}\\ Si_2O_7 \equiv \overset{III}{R} \\ Si_2O_7 \equiv \overset{III}{R} \\ \underset{\underset{RFl}{III}}{\|} \end{array}\right.$$

angenommen, wobei $\overset{III}{R}$ Cer-, Lanthan- und Ytter-Erden, $\overset{II}{R}$ = Fe, Mn und

Mo

Über die Konstitution der Lithionglimmer, von F. W. Clarke. (*Journ. Amer. chem. soc.* **15**, 245.)

In einer Reihe von Abhandlungen (*Bull. of the U. S. geol. Survey* No. 27, 42, 55, 60, 64, 78, 90) wurde die Theorie entwickelt, dafs alle komplexen natürlichen Silikate zu betrachten seien als Derivate einfacher Orthosilikate. Speziell die Glimmer sollten Abkömmlinge des normalen Silikates $Al_4(SiO_4)_3$ sein, in welchem die Gruppe SiO_4 einerseits durch Si_3O_8 (Feldspatgruppe), die Aluminiumatome andererseits durch andere Metalle, z. B. durch Lithium vertreten werden könnten. In betreff der Lithionglimmer modifiziert Verfasser jetzt seine Anschauung, indem er dieselben auffafst als Gemische, für welche charakteristisch sind die Gruppen $AlF_2X\overset{I}{R}_3$, $AlF_2X\overset{II}{R}\overset{I}{R}$ und AlF_2XAl. X kann entweder SiO_4 oder Si_3O_8 sein, das Fluor durch Hydroxyl ersetzt werden, und $\overset{I}{R}$ wird teilweise durch Lithium dargestellt. Die Gruppen werden bei den verschiedenen Glimmerarten als in verschiedenen, aber für jede Art bestimmten Verhältnissen angenommen und dadurch diese Theorie in Einklang gebracht mit den Resultaten der Analyse. Die Frage, wie die in bestimmten Mengenverhältnissen auftretenden Gruppen untereinander chemisch gebunden sind, wird nicht berührt. Die eisenhaltigen Lithionglimmer werden noch nicht endgültig diskutiert, weil die Analysen die Art der Zusammensetzung nicht genau erkennen lassen. *Oscar Piloty.*

Über den Isomorphismus der wasserfreien Alaune, von T. Klobb. (*Compt. rend.* **117**, 311—314.)

Die Anhydride der Alaune sind ebenso, wie die Hydrate, isomorph; sie krystallisieren in allen Verhältnissen zusammen; ihre Krystallform ist hexagonal prismatisch. *Rich. Jos. Meyer.*

Über den Einflufs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonates, II. Teil, von H. Vater in Tharandt. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 209.)

Vergl. I. Teil *Zeitschr. Kryst.* **21**, 433. *Oscar Piloty.*

Über das Krystallsystem des Zinnjodides, von J. W. Retgers. (*Zeitschr. Kryst.* **22**, 270.)

Verfasser beweist entgegen Nordenskiöld (*Bihang till Svenska Vetenskaps-Akad. Handlingar* II, 1—15), dafs das Zinntetrajodid dem regulären System angehört, und macht darauf aufmerksam, dafs die regulären Jodide CJ_4, SiJ_4 und SnJ_4 das erste Beispiel einer Isomorphie zwischen Kohlenstoff einerseits und Silicium und Zinn andererseits seien. *Oscar Piloty.*

Bücherschau.

Die Phasenregel und ihre Anwendungen von W. Meyerhoffer. Leipzig und Wien, Franz Deuticke. 1893.

Das sehr lesenswerthe Schriftchen bespricht nach einer kurzen Einleitung an der Hand der Gibbsschen Phasenregel die verschiedensten Fälle des chemischen Gleichgewichtes und zeigt, wie elegant sich dieselben dieser Regel unterordnen. Zum Schlufs wird noch ein Beweis derselben gegeben.

Bei der umfassenden Bedeutung der Phasenregel ist in dieser kurzen, ab eingehenden Darstellung eine sehr erwünschte Bereicherung der physikalisc chemischen Litteratur zu sehen. *Johannes Thiele.*

Anleitung zur Spektralanalyse von Dr. C. Gänge. Mit 30 Textfigure Leipzig. Verlag von Quandt und Händel. 1893. Preis 2 Mark.

Das vorliegende Werk unterscheidet sich von den bekannten Lehrbücher von C. Gänge, H. W. Vogel, H. Kayser, welche das Gebiet der Spektralanalys beziehungsweise der Anwendung optischer Methoden in der Chemie behandel vor allem durch seine Kürze und dementsprechend niedrigen Preis. Die Herau gabe einer so kurzen und leicht zugänglichen Anleitung ist jedenfalls mit Freude zu begrüfsen, zumal die Anwendung der Spektralanalyse nicht nur in der Chemi sondern auch in anderen Disciplinen in den letzten Jahren eine mannigfalti geworden ist. Somit hat das Studium der Spektralanalyse an sich an Bedeutu gewonnen, und diesem Zwecke soll die vorliegende Anleitung als Stütze diene Es sind die allgemeinen Gesetze, auf welche sich die spektralanalytische Methoden, vor allem auch die Konstruktion der Apparate stützen, von Gäng auch in dieser Anleitung sehr gut geschildert; die speziellen chemisch-analy tischen Untersuchungsmethoden, welche sich der Spektralanalyse bedienen, sin nur zum Teil kurz gestreift. Es ist somit die Gänge'sche Anleitung nic speziell für die Zwecke der Chemiker verfafst, wohl aber wird sie als gut Führer dienen für Studierende der Naturwissenschaften im allgemeinen, we es gilt, durch besondere Unterrichtskurse sich Einführung in die Spektralanaly zu verschaffen. Auch zum Selbststudium der Spektralanalyse eignet sich da vorliegende Werkchen vorzüglich, so dafs dasselbe in verschiedener Hinsic auf das Wärmste empfohlen werden kann. *Krüfs.*

Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff.

Von

KARL SEUBERT und A. DORRER.[1]

(Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Mit sieben Kurven im Text.

Die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodwasserstoff.

Da die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid in der ıalyse meist in salzsaurer Lösung vorgenommen wird, so erschien von Interesse, die Wechselwirkung zwischen Eisenchlorid und Jodsserstoff, der ja hierbei wohl eine hervorragende Rolle spielt, zu ;ersuchen.

Hierzu war neben der schon oben erwähnten $^1/_{10}$-Normal-Eisenoridlösung eine $^1/_{10}$-Normallösung von Jodwasserstoff erforderlich. ›selbe mufste gemäfs der Umsetzungsgleichung

$$FeCl_3 + HJ = FeCl_2 + HCl + J$$

.754 g Jodwasserstoff im Liter oder 0.012754 g HJ im CC enthalten.

Die Darstellung des Jodwasserstoffes geschah nach dem von THAR MEYER[2] angegebenen Verfahren. Die auf diese Weise ertene Jodwasserstoffsäure wurde sofort mit $^1/_5$-Normal-Natronlauge ihren Gehalt geprüft und hiernach auf $^1/_{10}$ normal verdünnt. Zur ntrolle wurde eine gewichtsanalytische Bestimmung des Jodwasserffes ausgeführt:

30 ccm der $^1/_{10}$ n-HJ lieferten 0.7032 g AgJ, entsprechend
0.38294 g HJ. — 1 CC enthielt somit 0.012764 g HJ
statt 0.012754 g „
Differenz 0.000010 g HJ.

---

[1] Fortsetzung des ersten Teiles dieser Arbeit, welcher im voraufgehenden fte, *diese Zeitschr.* **5**, 337—353, veröffentlicht wurde.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 3381.

Die Säure war somit von der gewünschten Stärke und rein.

Die Ausführung der Versuche geschah in ganz analoger Weise wie bei jenen mit Kaliumjodid. Die Titrierung des ausgeschiedenen Jodes konnte auch hier bei allen Reihen mit Überschuſs von Jodwasserstoff direkt geschehen, während bei Überschuſs von Eisenchlorid das Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff nötig wurde.

Auch hier geben wir nur die erste Versuchsreihe vollständig wieder, die Ergebnisse der anderen Versuchsreihen in tabellarische Zusammenstellung.

Jodwasserstoff und Eisenchlorid.

Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten Jodwasserstoff auf ein Äquivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum.

Versuchsreihe I.

1 $FeCl_3$: 1 HJ.

10ccm $^1/_{10}$n-HJ + 80ccmH_2O + 10ccm $^1/_{10}$n $FeCl_3$ = 100ccm Volum.

Jodbestimmung: Durch direkte Titration.
Temperatur 10°.

Zeit	CC $^1/_{10}$n-$Na_2S_2O_3$	Abgesch. Jod in Proz. der theoret. Menge	Zunahme an freiem Jod	Stündl. Zuwachs an freiem Jod
15 Min.	3.82	38.2	38.2	152.8
30 „	4.58	45.8	7.6	30.4
1 St.	4.87	48.7	2.9	5.8
2 „	5.21	52.1	3.4	3.4
3 „	5.39	53.9	1.8	1.8
4 „	5.55	55.5	1.6	1.6
5 „	5.63	56.3	0.8	0.8
6 „	5.70	57.0	0.7	0.7
7 „	5.73	57.3	0.3	0.3
8 „	5.84	58.4	1.1	1.1
9 „	5.95	59.5	1.1	1.1
18 „	6.32	63.2	3.7	0.4
26 „	6.46	64.6	1.4	0.17
58 Tage	7.32	73.2	8.6	0.005
67 „	7.29	72.9	—	—

Es folgten nun die Versuchsreihen:

II. $1FeCl_3 - 2HJ = 20ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}HJ + 70ccmH_2O + 10ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
III. $1FeCl_3 + 3HJ = 30ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}HJ + 60ccmH_2O + 10ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
IV. $1FeCl_3 + 4HJ = 40ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}HJ + 50ccmH_2O + 10ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
V. $1FeCl_3 + 5HJ = 50ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}HJ + 40ccmH_2O + 10ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.

lenge des freigewordenen Jodes in Prozenten der ieoretischen Menge bei Anwendung von 1 Molekel Eisenchlorid auf:

Zeit	1HJ	2HJ	3HJ	4HJ	5HJ
15 Min.	38.2	65.5	81.0	91.1	95.4
30 „	45.8	71.6	85.7	93.1	97.1
1 St.	48.7	76.3	91.6	95.4	97.0
2 „	52.1	83.4	93.6	96.9	97.8
3 „	53.9	84.6	94.6	97.1	—
4 „	55.5	84.8	95.4	96.8	—
5 „	56.3	85.3	95.6	97.2	98.0
6 „	57.0	86.8	95.5	97.0	97.8
7 „	57.3	87.9	95.7	—	98 5
8 „	58.4	87.5	96.2	97.1	98.9
18 „	63.2	90.9	95.4	97.0	98.5
24 „	—	90.8	96.0	97.3	—
26 „	64.6	—	—	—	—
42 „	—	92.0	—	—	—

unahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge.

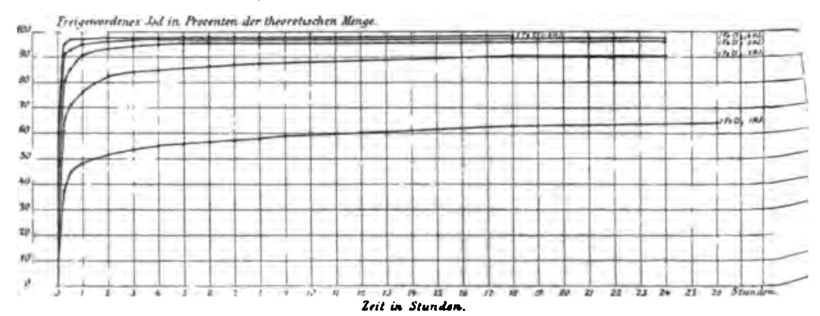
Auf je 1 Mol. Eisenchlorid:

Für das Zeitintervall	1HJ	2HJ	3HJ	4HJ	5HJ
0—15 Min.	152.8	262.6	324.0	364.4	381.6
15—30 „	30.4	24.4	18.8	8.0	6.8
30'—1 St.	5.8	9.4	11.8	4.6	—0.2
1—2 „	3 4	7.1	2.0	1.5	0.8
2—3 „	1.8	1.2	1.0	0.2	
3—4 „	1.6	0.2	0.8	—0.3	0.08
4—5 „	0.8	0.5	0.2	0.4	
5—6 „	0.7	1.5	—0.1	—0.2	—0.2
6—7 „	0.3	1.1	0.2	0.05	0.7
7—8 „	1.1	—0.4	0.5		0.4
8—18 „	0.5	0.3	—0.01	—0.01	—0.04
18—24 „	0.17	0.01	0.8	0.05	—
24—26 „		0.06	—	—	—
26—42 „	—		—	—	—

Wie aus den Tabellen und noch mehr aus dem steilen Verlauf der Kurven hervorgeht, ist auch hier die Geschwindigkeit im Anfange am gröfsten, und zwar erheblich gröfser, als bei den analogen Versuchen mit Kaliumjodid. (Vergleiche Kurventafel I, *diese Zeitschr.* **5**, 348).

Kurventafel III.





Der Endzustand wird hier schon nach etwa 5 Stunden, also verhältnismäfsig sehr rasch, erreicht. Ferner wirkt ein Überschufs an Jodwasserstoff aufserordentlich fördernd auf den Verlauf der Reaktion, sowie auf die Menge des im Endzustande vorhandenen freien Jodes.

Um den Einflufs, welcher in letzter Hinsicht durch wachsende Mengen Jodwasserstoff ausgeübt wird, genau festzustellen, wurden die oben angeführten Versuchsdaten noch durch einige weitere Versuche ergänzt, indem die Endzustände für 1.25—1.5—1.75—2.5—6—7—8—9—10 und 15 Molekeln Jodwasserstoff auf 1 Molekel Eisenchlorid ebenfalls bestimmt wurden.

I. $1 FeCl_3 + 1.25 HJ = 12.5 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}HJ + 77.5 ccm H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
II. $1 FeCl_3 + 1.5\ HJ = 15.0 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}HJ + 75.5 ccm H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
III. $1 FeCl_3 + 1.75 HJ = 17.5 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}HJ + 72.5 ccm H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
IV. $1 FeCl_3 + 2.5\ HJ = 25.0 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}HJ + 65.0 ccm H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
V. $1 FeCl_3 + 6.0\ HJ = 60.0 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}HJ + 30.0 ccm H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VI. $1 FeCl_3 + 7.0\ HJ = 70.0 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}HJ + 20.0 ccm H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VII. $1 FeCl_3 + 8.0\ HJ = 80.0 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}HJ + 10.0 ccm H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VIII. $1 FeCl_3 + 9.0\ HJ = 90.0 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}HJ + 10.0 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
IX. $1 FeCl_3 + 10.0\ HJ = 50.0 ccm\ ^1/_5\ n\text{-}HJ + 40.0 ccm H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
X. $1 FeCl_3 + 15.0\ HJ = 75.0 ccm\ ^1/_5\ n\text{-}HJ + 15.0 ccm H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.

Bei Anwendung von einer Molekel Eisenchlorid:

Auf **Mol. HJ** (Zeit 18 Stunden)	Ausgeschiedenes Jod in Prozenten der theor. Menge	Zunahme an freiem Jod für je 1 Molekel HJ, in Proz. der theor. Menge
1 HJ	63.2	63.2
1.25 „	74.2	44.0
1.5 „	82.2	32.0
1.75 „	87.3	20.4
2 „	90.9	14.4
2.5 „	94.1	6.4
3 „	95.4	2.6
4 „	97.0	1.6
5 „	98.5	1.5
6 „	97.9	—0.6
7 „	98.8	0.9
8 „	98.8	0.0
9 „	98.7	—0.1
10 „	99.0	0.3
15 „	100.8	0.36

Der Einflufs, den ein Überschufs von Jodwasserstoff auf die im Endzustand vorhandene Menge an freiem Jod ausübt, ist, wie eine Vergleichung der betreffenden Tabellen und noch mehr ein Blick auf die unten folgenden Kurven V lehrt, sehr ähnlich demjenigen eines Überschusses an Jodkalium.

Die mit Jodwasserstoff erhaltenen Werte liegen jedoch etwas höher. Bei 15 Molekeln Jodwasserstoff wird die theoretische Menge von einem Atom Jod frei, während bei Kaliumjodid ein Grenzzustand von 96.6 Prozenten (= 0.966 Atomen) Jod nicht überschritten wurde.

Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten Eisenchlorid auf ein Äquivalent Jodwasserstoff bei gleichbleibendem Volum.

Die Ausführung dieser Versuche geschah in analoger Weise, wie bei den früheren Versuchsreihen. Zur Bestimmung des freien Jodes wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt.

I. $1HJ + 1FeCl_3$, schon oben ausgeführt.
II. $1HJ + 2FeCl_3 = 10ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}HJ + 70ccm H_2O + 20ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
III. $1HJ + 3FeCl_3 = 10ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}HJ + 60ccm H_2O + 30ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
IV. $1HJ + 4FeCl_3 = 10ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}HJ + 50ccm H_2O + 40ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
V. $1HJ + 5FeCl_3 = 10ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}HJ + 40ccm H_2O + 50ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VI. $1HJ + 10FeCl_3 = 10ccm\,{}^1/_{10}n\text{-}HJ + 59ccm H_2O + 31ccm\,{}^1/_{10}FeCl_3$-lösung (in 10ccm 0.18064 g Fe enthaltend).

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten de theoretischen Menge bei Anwendung von 1 Molekel Jodwasserstoff auf:

Zeit	$1FeCl_3$	$2FeCl_3$	$3FeCl_3$	$4FeCl_3$	$5FeCl_3$	$10FeCl_3$
15 Min.	38.2	44.5	50.1	55.8	62.8	73.2
30 „	45.8	49.2	55.7	61.8	65.2	74.6
1 St.	48.7	54.5	61.4	66.0[1]	70.8	82.0
2 „	52.1	63.1	67.4	71.3	76.7	85.7
3 „	53.9	64.1	69.0	76.1	79.4	87.7
4 „	55.5	64.9	71.6	77.0	80.6	88.8
5 „	56.3	66.8	73.2	77.7	81.7	90.8
6 „	57.0	67.7	73.7	79.2	83.4	91.9
7 „	57.3	69.0	75.7	80.3	83.8	93.7
8 „	58.4	69.9	76.1	81.7	84.7	93.0
18 „	63.2	74 9	83.0	85.9	89.8	95.9
24 „	—	—	—	87.4	92.3	—
25 „	—	—	—	—	—	98.0
26 „	64.6	—	—	—	—	—
42 „	—	81.8	—	—	—	—
65 „	—	—	90.0	93.6	—	—

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge.

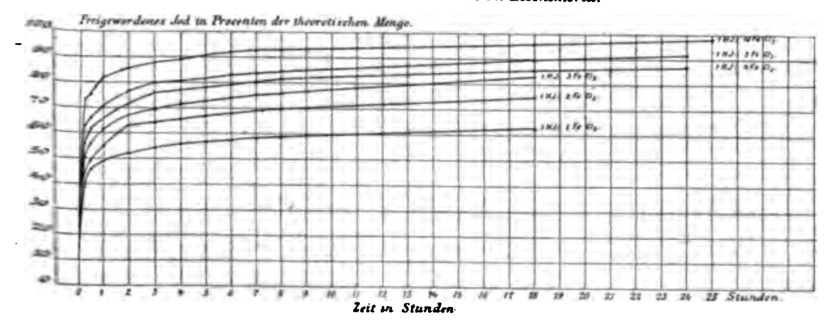
Auf je 1 Mol. Jodwasserstoff:

Für das Zeitintervall	$1FeCl_3$	$2FeCl_3$	$3FeCl_3$	$4FeCl_3$	$5FeCl_3$	$10FeCl_3$
0—15 Min.	152.8	178.0	200.4	223.2	251.2	292.8
15—30 „	30.4	18.8	22.4	24.0	9.6	6.8
30'—1 St.	5.8	10.6	11.4	8.4	11.2	16.2
1—2 „	3.4	8.6	6.0	5.3	5.9	3.7
2—3 „	1.8	1.0	1.6	4.8	2.7	2.0
3—4 „	1.6	0.8	2.6	0.9	1.2	1.1
4—5 „	0.8	1.9	1.6	0.7	1.1	2.0
5—6 „	0.7	0.9	0.5	1.5	1.7	1.1
6—7 „	0.3	1.0	2.0	1.1	0.4	1.8
7—8 „	1.1	1.2	0.4	1.4	0.9	—0.7
8—18 „	0.5	0.5	0.69	0.42	0.51	0.2
18—24 „				0.2	0.4	
24—25 „	} 0.17				—	} 0.3
25—26 „		} 0.2	} 0.1		—	
26—42 „	—			} 0.1	—	
42—65 „	—				—	

[1] Durch graphische Interpolation ergänzt; beobachtet wurden für 1.5 St. 69.0%.

Der Einflufs der Zeit macht sich hier in ähnlicher Weise geltend, wie bei dem Ueberschufs von Jodwasserstoff; ist auch die Beschleunigung im Anfang eine merklich geringere, so wird doch schliefslich nahezu der gleiche Endzustand erreicht. Es zeigt sich dieses Verhalten namentlich deutlich an dem weniger steilen Ansteigen der Kurven. Verglichen mit den Werten, welche bei Anwendung von Kaliumjodid und einem Überschufs von Eisenchlorid erhalten wurden, liegen die hier wiedergegebenen im Anfang höher, um dann im Verlauf der Zeit mit jenen zusammenzufallen.

Kurventafel IV.



Zur Ermittelung der Endzustände bei Überschufs von Eisenchlorid wurden noch folgende ergänzende Bestimmungen ausgeführt: Einwirkung von 1 Äquivalent Jodwasserstoff auf 1.25—1.5—1.75—6—7—8—9—15 und 20 Äquivalente Eisenchlorid.

I. $1HJ + 1.25 FeCl_3 = 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}HJ + 77.5 ccm H_2O + 12.5 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
II. $1HJ + 1.5\ FeCl_3 = 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}HJ + 75.0 ccm H_2O + 15.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
III. $1HJ + 1.75 FeCl_3 = 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}HJ + 72.5 ccm H_2O + 17.5 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
IV. $1HJ + 6.0\ FeCl_3 = 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}HJ + 30.0 ccm H_2O + 60.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
V. $1HJ + 7.0\ FeCl_3 = 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}HJ + 20.0 ccm H_2O + 70.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VI. $1HJ + 8.0\ FeCl_3 = 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}HJ + 10.0 ccm H_2O + 80.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VII. $1HJ + 9.0\ FeCl_3 = 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}HJ + 90.0 ccm\,^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VIII $1HJ + 15.0 FeCl_3 = 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}HJ + 42.1 ccm H_2O + 47.9 ccm FeCl_3$-lösung (in 10ccm = 0.17504 g Fe enthaltend).
IV. $1HJ + 20.0 FeCl_3 = 10 ccm\,^1/_{10}n\text{-}HJ + 26.1 ccm H_2O + 63.9 ccm FeCl_3$-lösung (in 10ccm = 0.17504 g Fe enthaltend).

Bei Anwendung von 1 Mol. Jodwasserstoff:

Auf Mol. $FeCl_3$ (Zeit 18 Stunden)	Ausgeschiedenes Jod in Prozenten d. theoretischen Menge	Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. $FeCl_3$ in Proz. d. theor. Menge
1 $FeCl_3$	63.2	63.2
1.25 „	65.1	7.6
1.5 „	69.3	16.8
1.75 „	72.0	10.8
2 „	74.9	11.6
3 „	83.0	8.1
4 „	85.9	2.9
5 „	89.8	3.9
6 „	91.7	1.9
7 „	93.4	1.7
8 „	94.2	0.8
9 „	95.0	0.8
10 „	95.9	0.9
15 „	97.8	0.4
20 „	100.0	0.4

Der Einfluſs des Überschusses an Eisenchlorid auf Jodwasserstoff äuſsert sich in ganz ähnlicher Weise, wie gegenüber Kaliumjodid, doch ist er im Anfang etwas gröſser, um später fast gleich zu werden. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich in der Einwirkung von überschüssigem Jodwasserstoff, bezw. Jodkalium auf Eisenchlorid. Auch hier waren die mit Jodwasserstoff erhaltenen Werte etwas höher, zeigten aber unter sich ähnliche Beziehungen, wie die mit Jodkalium erhaltenen.

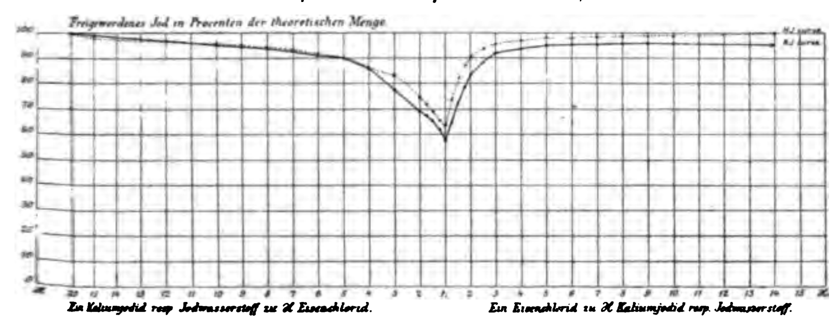
Sehr übersichtlich tritt dies in der nachstehenden Kurventafel hervor, in welcher die beim Zeitpunkt 18 Stunden erhaltenen Gleichgewichtszustände für die Reaktionen

$$1FeCl_3 + xKJ,\ 1FeCl_3 + xHJ;$$
$$1KJ + xFeCl_4,\ 1HJ + xFeCl_3$$

eingezeichnet sind, und zwar die für Eisenchlorid und Kaliumjodid geltenden Kurven mit ausgezogenen, jene für Eisenchlorid und Jodwasserstoff mit punktierten Linien. Es zeigt sich dabei auch die bemerkenswerte Thatsache, daſs das Verhältnis $FeCl_3 + MJ$ für das Zustandekommen der Reaktion nach der Umsetzungsgleichung $FeCl_3 + MJ = FeCl_2 + MCl + J$ das ungünstigste ist.

Kurventafel V.

Einfluss der Masse auf den Endzustand,



Der Einflufs der Verdünnung.

Dafs der Grad der Verdünnung einen grofsen Einflufs auf den Verlauf der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid ausübt, wurde schon frühzeitig erkannt.

So unterzog namentlich C. Mohr[1] den Einflufs der Verdünnung einer Prüfung und kam dabei zu dem Schlufs, dafs bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid nur in konzentrierten Flüssigkeiten eine dem Eisengehalte entsprechende Jodmenge ausgeschieden werde, in verdünnten finde jedoch nur eine partielle Jodausscheidung statt. Ferner erwähnt er noch, dafs in sehr starken Verdünnungen die Jodausscheidung ganz unterbleiben könne.

Zunächst wurden nun Versuchsreihen ausgeführt, um die Wirkung der Verdünnung auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde 1 Mol. Eisenchlorid mit 1 Mol. Kaliumjodid zusammengebracht, jedoch das Volum der Flüssigkeit verändert.

Es wurden untersucht:

$1 FeCl_3 + 1 KJ = 10 ccm\, ^1/_{10}n\text{-}KJ + 10 ccm\, ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$, verdünnt auf je 25, 50, 100, 200 ccm, und der Fortgang des Prozesses wie früher durch Bestimmung des freigewordenen Jodes kontrolliert. Für die konzentrierteren Lösungen wurde die Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff bewerkstelligt.

---

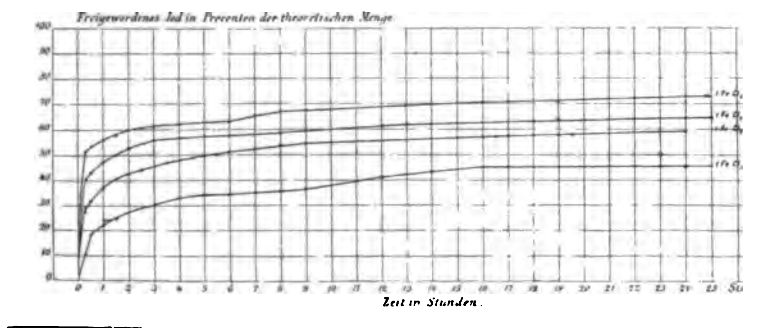
[1] *Ann. Chem. Pharm.* **105**, 53.

. Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der retischen Menge für 1 Mol. Eisenchlorid und 1 Mol. K jodid bei dem Volum von:

Zeit		25ccm	50ccm	100ccm[1]	200ccm
15	Min.	51.3	40.5	27.9	10.4
30	„	53.4	42.8	32.0	18.4
1	St.	55.9	47.4	37.6	22.0
1.5	„	57.5	50.4	40.4	24.7
2	„	60.0	53.0	42.5	27.6
2.5	„	60.3	—	43.9	29.2
3	„	60.6	55.4	45.5	30.0
4	„	62.2	56.3	47.7	32.8
5	„	—	57.3	49.7	—
6	„	63.15	57.5	51.0	33.8
7	„	65.6	—	52.3	34.4
8	„	67.2	58.6	53.7	35.0
9	„	—	—	54.0	36.0
12	„	—	61.6	—	41.7
13	„	—	62.1	—	—
14	„	—	—	—	43.2
16	„	70.9	—	56.9	44.8
17	„	71.4	—	57.0	44.8
18	„	—	63.3	57.5	—
19	„	71.4	63.6	57.8	—
22	„	72.7	—	—	—
24	„	—	64.0	58.9	45.7
25	„	—	64.6	—	45.5
26	„	73.8	—	—	—
42	„	75.2	67.5	—	50.6
43	„	—	—	59.9	—
46	„	—	68.5	—	—
143	„	—	70.3	—	—

Kurventafel VI.

Einfluss der Verdünnung.



[1] Der früheren Tabelle entnommen.

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge bei dem Volum von:

<table>
<tr><th>Für das Zeitintervall</th><th>25ccm</th><th>50ccm</th><th>100ccm</th><th>200ccm</th></tr>
<tr><td>0—15 Min.</td><td>205.2</td><td>162.0</td><td>111.6</td><td>41.6</td></tr>
<tr><td>15—30 „</td><td>8.4</td><td>9.2</td><td>16.4</td><td>32.0</td></tr>
<tr><td>30′—1 „</td><td>5.0</td><td>9.2</td><td>11.2</td><td>7.2</td></tr>
<tr><td>1—1.5 „</td><td>3.2</td><td>6.0</td><td>5.6</td><td>5.4</td></tr>
<tr><td>1.5—2 „</td><td>5.0</td><td>5.2</td><td>4.2</td><td>5.8</td></tr>
<tr><td>2—2.5 „</td><td>0.6</td><td rowspan="2">2.4</td><td>2.8</td><td>3.2</td></tr>
<tr><td>2.5—3 „</td><td>0.6</td><td>3.2</td><td>1.6</td></tr>
<tr><td>3—4 „</td><td>1.6</td><td>0.9</td><td>2.2</td><td>2.8</td></tr>
<tr><td>4—5 „</td><td rowspan="2">0.48</td><td>1.0</td><td>2.0</td><td>0.5</td></tr>
<tr><td>5—6 „</td><td>0.2</td><td>1.3</td><td>0.5</td></tr>
<tr><td>6—7 „</td><td>2.45</td><td rowspan="2">0.5</td><td>1.3</td><td>0.6</td></tr>
<tr><td>7—8 „</td><td>1.6</td><td>1.4</td><td>0.6</td></tr>
<tr><td>8—9 „</td><td rowspan="5">0.4</td><td rowspan="2">0.8</td><td>0.3</td><td>1.0</td></tr>
<tr><td>9—12 „</td><td rowspan="4">0.4</td><td>1.9</td></tr>
<tr><td>12—13 „</td><td>0.5</td><td>0.7</td></tr>
<tr><td>13—14 „</td><td>0.2</td><td>0.7</td></tr>
<tr><td>14—16 „</td><td>0.2</td><td>0.8</td></tr>
<tr><td>16—17 „</td><td>0.5</td><td>0.2</td><td>0.1</td><td>0.0</td></tr>
<tr><td>17—18 „</td><td>0.0</td><td>0.2</td><td>0.5</td><td rowspan="4">0.1</td></tr>
<tr><td>18—19 „</td><td>0.0</td><td>0.3</td><td>0.3</td></tr>
<tr><td>19—22 „</td><td>0.4</td><td>0.08</td><td>0.2</td></tr>
<tr><td>22—24 „</td><td>—</td><td>0.08</td><td>0.2</td></tr>
</table>

Die Kurven, welche die Ergebnisse vorstehender Versuche veranschaulichen, zeigen im allgemeinen einen ähnlichen Verlauf, wie jene der übrigen Versuche; das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit wird daher durch die Verdünnung nur wenig beeinflufst, und es wird auch hier in 16 bis 18 Stunden ein Endzustand erreicht. Dagegen geht die Menge des freigewordenen Jodes mit wachsender Verdünnung stark zurück. Um die Gröfse dieses Einflusses auch für starke Verdünnungen festzustellen, kamen noch folgende Versuche zur Ausführung:

Je 1 Mol. Kaliumjodid (= 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ) und 1 Mol. Eisenchlorid (= 10 ccm $^1/_{10}$ n-$FeCl_3$) wurden so weit mit Wasser verdünnt, dafs das Gesamtvolum 500, 1000, 1500, 3000, 4000 ccm betrug.

Die Titrierung des freien Jodes ergab bei einer Verdünnung

von	500	ccm nach	49	Stunden	= 41.00	% d. theor. Menge
„	1000	„ „	49	„	= 28.10	„ „ „ „
„	1500	„ „	48	„	= 13.20	„ „ „ „
„	3000	„ „	99	„	= 5.35	„ „ „ „
„	4000	„ „	48	„	= 1.25	„ „ „ „

Diese Ergebnisse finden sich nachstehend mit den schon ob angeführten tabellarisch zusammengestellt.

Endzustand für das Verhältnis:

1 Mol. $FeCl_3$: 1 Mol. KJ.

Volum:	Freies Jod in Prozenten der theoretischen Menge:
25 ccm	75.20 %
50 „	68.50 „
100 „	59.90 „
200 „	50.60 „
500 „	41.00 „
1000 „	28.10 „
1500 „	13.30 „
3000 „	5.35 „
4000 „	1.25 „

Die Abscheidung von freiem Jod nimmt demnach mit steigend Verdünnung stark ab.

Eine weitere Versuchsreihe galt der Feststellung der Änderun welche die Verdünnung auf den Einfluſs der Massen hinsichtlich d zeitlichen Verlaufes und des Grades der Umsetzung ausübt. S beschränkte sich auf die Einwirkung wachsender Mengen von Kaliu jodid auf je 1 Mol. Eisenchlorid in einem Gesamtvolum von 200 ccr

I. $1 FeCl_3 + 1 KJ$ schon oben ausgeführt.
II. $1 FeCl_3 + 2 KJ = 20 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}KJ + 170 ccm\ H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
III. $1 FeCl_3 + 3 KJ = 30 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}KJ + 160 ccm\ H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
IV. $1 FeCl_3 + 4 KJ = 40 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}KJ + 150 ccm\ H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
V. $1 FeCl_3 + 5 KJ = 50 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}KJ + 140 ccm\ H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.
VI. $1 FeCl_3 + 10 KJ = 50 ccm\ ^1/_5n\text{-}KJ + 140 ccm\ H_2O + 10 ccm\ ^1/_{10}n\text{-}FeCl_3$.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theo retischen Menge bei einem Gesamtvolum von 200 cc und bei Anwendung von 1 $FeCl_3$ auf:

Zeit	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
15 Min.	10.4	33.2	42.6	59.1	60.6	80.9
30 Min.	18.4	37.5	48.6	62.7	67.7	85.0
1 St.	22.0	44.8	55.6	68.5	77.7	89.3
1.5 „	24.7	49.1	59.6	71.8	—	—
2 „	27.6	51.1	62.7	73.7	82.2	91.3
3 „	30.0	55.8	66.5	77.4	85.7	93.1
4 „	32.8	57.2	70.1	80.5	85.3	—
5 „	—	60.2	71.1	81.7	—	94.44
6 „	33.8	61.7	72.6	83.3	88.2	—
7 „	34.4	63.5	74.7	83.7	89.3	—
8 „	35.0	64.2	75.7	85.0	—	—

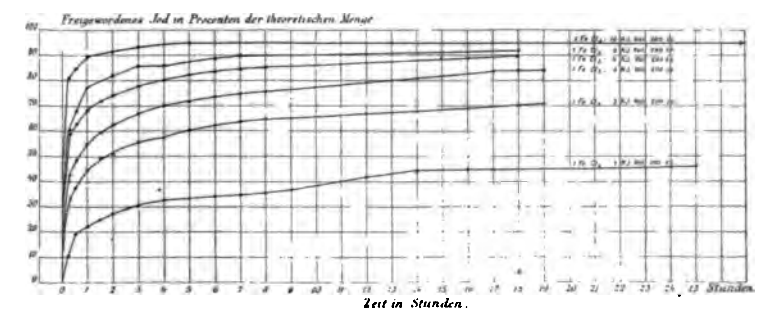
Zeit	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
16 St.	44.8	—	—	88.9	—	—
17 „	44.8	—	84.3	—	—	—
18 „	—	70.2	84.0	89.7	91.8	—
19 „	—	71.2	84.7	—	—	—
41 „	—	75 9	—	—	—	94.8
42 „	50.6	—	—	—	—	—

nahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und ozente der theoretischen Menge, für 1 Mol. Eisenchlorid bei einem Gesamtvolum von 200 ccm auf:

Für das Zeitintervall	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
0—15 Min.	41.6	132.8	170.4	236.4	242.4	323.6
15—30 „	32.0	17 2	24.0	14.4	28.4	16.4
30′—1 St.	7.2	14.6	14.0	11.6	20.0	8.6
1—1 5 „	5.4	8.6	8.0	6.6	4.5	2.0
1.5—2 „	5.8	4.0	6.2	3.8	4.5	2.0
2—3 „	2.4	4.7	3.8	3.7	3.5	1.8
3—4 „	2.8	1.4	3.6	3.1	—0.4	0.67
4—5 „	0.5	3.0	1.0	1.2	1.4	0.67
5—6 „	0.5	1.5	1.5	1.6	1.4	0.01
6—7 „	0.6	1.8	2.1	0.4	1.1	0.01
7—8 „	0.6	0.7	1.0	1.3	0.2	0.01
8—16 „	1.2	0.6	0.9	0.4	0.2	0.01
16—17 „	0.0	0.6	0.9	0.4	0 2	0.01
17—18 „	}	0.6	0.3	0.4	0.2	0.01
18—19 „	} 0 2	1.0	0.7	—	—	0.01
19—41 „	}	0.2	—	—	—	0.01
41—42 „	}	—	—	—	—	—

Kurventafel VII.

Einfluss der Verdünnung bei Ueberschuss von Kaliumjodid.



Auch hier zeigen die Kurven einen analogen Verlauf, wie die den Versuchen mit wachsenden Mengen von Kaliumjodid bei 100 ccm olum erhaltenen.

Versuchsdauer	Dauer der Erwärmung	Freies Jod in Proz. der theoret. Menge: Nach Erwärmen auf 100°	Ohne Erwärmen	$1HJ + 1FeCl_3$
30 Min.	5 Min.	79.5	39.9	45.8
1 St.	15 „	79.3	47.8	48.7
2¼ „	1 St	76.2	53.6	52.6
6 „	1 „	72.7	58.2	57.0
8 „	1 „	72.0	60.5	58.4
16 „	1 „	70.0	63.7	62.0
17 „	1 „	70.4	63.3	63.0
41 „	1 „	69.7	66.2	67.0

Aus diesen Zahlen geht nicht nur hervor, dafs die Erwärmung den Prozefs beschleunigt, sondern auch, dafs bei nachherigem Stehen unter Bindung von freiem Jod ein Gleichgewichtszustand angestrebt wird, der mit dem in niederer Temperatur eintretenden übereinstimmt. Darum ist auch wohl die für 30 Minuten gefundene Zahl etwas zu niedrig, da während der zur Titrierung erforderlichen Abkühlung das Zurückgehen des Prozesses wohl schon begonnen hat.

Wie die beigefügten, einer schon oben angeführten Versuchsreihe entnommenen Werte für die Reaktion $1HJ + 1FeCl_3$ zeigen, verläuft die Einwirkung von $1KJ + 1FeCl_3 + 3HCl$ in der Kälte nahezu ebenso, wie wenn statt „$1KJ + 3HCl$“ 1 Mol. HJ zugefügt wird.

Der fördernde Einflufs der Temperaturerhöhung tritt jedoch, wie nachstehende Versuche zeigen, bei gröfserem Überschufs an Kaliumjodid oder Eisenchlorid wieder stark zurück, so dafs in diesen Fällen auch ohne Erwärmung nahezu der gleiche Grad der Umsetzung erreicht wird.

Volum 100cc	Versuchsdauer	Dauer der Erwärmung	Menge des freien Jodes in Prozenten d. theor. Menge: Nach Erwärmen auf 100°	Ohne Erwärmen
$1FeCl_3 + 2KJ + 6HCl$	15 St.	1 St.	91.2	89.4
$1FeCl_3 + 3KJ + 3HCl$	4 „	1 „	95.8	93.8
$1FeCl_3 + 5KJ + 5HCl$	4 „	1 „	98.3	98.0
$1KJ + 5FeCl_3 + 15HCl$	15 „	1 „	92.3	90.8

Bei den Versuchen mit Erhitzen hat sich als zweckmäfsig herausgestellt, aus dem freien Raume der Flasche die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen, um eine Oxydation des Jodwasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft thunlichst auszuschliefsen.[1]

[1] Die Einwirkung der Umsetzungsprodukte, wie Chlorkalium und Salzsäure, auf den Prozefs zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid, bezw. Jodwasserstoff, wurde ebenfalls einer Untersuchung unterworfen, deren Ergebnis später veröffentlicht werden soll.

e Umkehrung der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid.

In vorstehendem ist der Verlauf der Reaktion zwischen Eisen-orid und Kaliumjodid, bezw. Jodwasserstoff, in seiner Abhängig-it von Zeit, Verhältnis der wirkenden Massen, Konzentration und mperatur innerhalb gewisser Grenzen festgestellt worden, und erbei hat sich ergeben, dafs der Prozefs nur unter bestimmten dingungen vollständig im Sinne der Gleichung

$$FeR_3 + MJ = FeR_2 + MR + J$$

rläuft. Als Ursache des meist unvollständigen Verlaufes der eaktion wurde schon früher von mehreren Autoren eine Umkehrbar-it der Reaktion in dem Sinne angenommen, dafs unter bestimmten erhältnissen die durch vorstehende Gleichung ausgedrückte Reaktion eine entgegengesetzte umschlägt, für welche sich als einfachste nahme die Gleichung

$$FeR_2 + MR + J = FeR_3 + MJ$$

rbietet. Die in vorstehenden Versuchen beobachteten Endzustände ellen dann die Gleichgewichtszustände zwischen beiden entgegen-setzt wirkenden Reaktionen dar.

Ist diese Annahme richtig, so mufs es gelingen, von dem ent-gengesetzten Systeme ausgehend zu gleichen Endzuständen zu langen, wie sie vorstehend erhalten wurden. Zur Prüfung dieser age kamen nachstehende Versuche zur Ausführung.

Der Reaktion:

$$FeCl_3 + 2KJ = FeCl_2 + KCl + KJ + J$$

tgegengesetzt ist die nachstehende:

$$FeCl_2 + KCl + KJ + J = FeCl_3 + 2KJ.$$

Es wurden nun 1 Mol. Eisenchlorür + 1 Mol. Chlorkalium + x Mol. aliumjodid (worin x den Wert 1, 2, 3, 4, 9 hatte) + 1 Atom Jod ämtliche ausgedrückt in Milligrammen und in einem Gesamtvolum n 100 ccm) zusammengebracht. Die Reaktion wurde aus dem unde mit Überschufs von Kaliumjodid gewählt, weil sie gestattete, s freie Jod in gelöster Form in das System einzuführen.

Die Eisenchlorürlösung[1] enthielt 126.62 g $FeCl_2$ im Liter, war so normal; die Kaliumchloridlösung enthielt 74.40 g im Liter, war so gleichfalls normal. Jod und Kaliumjodid wurden in 1/10 Normal-sung erhalten durch Auflösen von 12.654 g Jod mit Hülfe von).557 Kaliumjodid. Der Gehalt an freiem Jod wurde durch Titrieren it Natriumthiosulfatlösung kontrolliert.

[1] Die Darstellung der Eisenchlorürlösung siehe später.

Versuchsdauer	Dauer der Erwärmung	Freies Jod in Proz. der theoret. Menge: Nach Erwärmen auf 100°	Ohne Erwärmen	1HJ + $1FeCl_3$
30 Min.	5 Min.	79.5	39.9	45.8
1 St.	15 „	79.3	47.8	48.7
2¼ „	1 St.	76.2	53.6	52 6
6 „	1 „	72.7	58.2	57.0
8 „	1 „	72.0	60.5	58.4
16 „	1 „	70.0	63.7	62.0
17 „	1 „	70.4	63.3	63.0
41 „	1 „	69.7	66.2	67.0

Aus diesen Zahlen geht nicht nur hervor, dafs die Erwärmung den Prozefs beschleunigt, sondern auch, dafs bei nachherigem Stehen unter Bindung von freiem Jod ein Gleichgewichtszustand angestrebt wird, der mit dem in niederer Temperatur eintretenden übereinstimmt. Darum ist auch wohl die für 30 Minuten gefundene Zahl etwas zu niedrig, da während der zur Titrierung erforderlichen Abkühlung das Zurückgehen des Prozesses wohl schon begonnen hat.

Wie die beigefügten, einer schon oben angeführten Versuchsreihe entnommenen Werte für die Reaktion 1HJ + $1FeCl_3$ zeigen, verläuft die Einwirkung von 1KJ + $1FeCl_3$ + 3HCl in der Kälte nahezu ebenso, wie wenn statt [1KJ + 3HCl] 1 Mol. HJ zugefügt wird.

Der fördernde Einflufs der Temperaturerhöhung tritt jedoch, wie nachstehende Versuche zeigen, bei gröfserem Überschufs an Kaliumjodid oder Eisenchlorid wieder stark zurück, so dafs in diesen Fällen auch ohne Erwärmung nahezu der gleiche Grad der Umsetzung erreicht wird.

Volum 100cc	Versuchs-dauer	Dauer der Erwärmung	Menge des freien Jodes in Prozenten d. theor. Menge: Nach Erwärmen auf 100°	Ohne Erwärmen
$1FeCl_3$ + 2KJ + 6HCl	15 St.	1 St.	91.2	89.4
$1FeCl_3$ + 3KJ + 3HCl	4 „	1 „	95.8	93.8
$1FeCl_3$ + 5KJ + 5HCl	4 „	1 „	98.3	98.0
1KJ + $5FeCl_3$ + 15HCl	15 „	1 „	92.3	90.8

Bei den Versuchen mit Erhitzen hat sich als zweckmäfsig herausgestellt, aus dem freien Raume der Flasche die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen, um eine Oxydation des Jodwasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft thunlichst auszuschliefsen.[1]

[1] Die Einwirkung der Umsetzungsprodukte, wie Chlorkalium und Salzsäure, auf den Prozefs zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid, bezw. Jodwasserstoff, wurde ebenfalls einer Untersuchung unterworfen, deren Ergebnis später veröffentlicht werden soll.

Die Umkehrung der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid.

In vorstehendem ist der Verlauf der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid, bezw. Jodwasserstoff, in seiner Abhängigkeit von Zeit, Verhältnis der wirkenden Massen, Konzentration und Temperatur innerhalb gewisser Grenzen festgestellt worden, und hierbei hat sich ergeben, dafs der Prozefs nur unter bestimmten Bedingungen vollständig im Sinne der Gleichung

$$FeR_3 + MJ = FeR_2 + MR + J$$

verläuft. Als Ursache des meist unvollständigen Verlaufes der Reaktion wurde schon früher von mehreren Autoren eine Umkehrbarkeit der Reaktion in dem Sinne angenommen, dafs unter bestimmten Verhältnissen die durch vorstehende Gleichung ausgedrückte Reaktion in eine entgegengesetzte umschlägt, für welche sich als einfachste Annahme die Gleichung

$$FeR_2 + MR + J = FeR_3 + MJ$$

darbietet. Die in vorstehenden Versuchen beobachteten Endzustände stellen dann die Gleichgewichtszustände zwischen beiden entgegengesetzt wirkenden Reaktionen dar.

Ist diese Annahme richtig, so mufs es gelingen, von dem entgegengesetzten Systeme ausgehend zu gleichen Endzuständen zu gelangen, wie sie vorstehend erhalten wurden. Zur Prüfung dieser Frage kamen nachstehende Versuche zur Ausführung.

Der Reaktion:

$$FeCl_3 + 2KJ = FeCl_2 + KCl + KJ + J$$

entgegengesetzt ist die nachstehende:

$$FeCl_2 + KCl + KJ + J = FeCl_3 + 2KJ.$$

Es wurden nun 1 Mol. Eisenchlorür + 1 Mol. Chlorkalium + x Mol. Kaliumjodid (worin x den Wert 1, 2, 3, 4, 9 hatte) + 1 Atom Jod (sämtliche ausgedrückt in Milligrammen und in einem Gesamtvolum von 100 ccm) zusammengebracht. Die Reaktion wurde aus dem Grunde mit Überschufs von Kaliumjodid gewählt, weil sie gestattete, das freie Jod in gelöster Form in das System einzuführen.

Die Eisenchlorürlösung[1] enthielt 126.62 g $FeCl_2$ im Liter, war also normal; die Kaliumchloridlösung enthielt 74.40 g im Liter, war also gleichfalls normal. Jod und Kaliumjodid wurden in $^1/_{10}$ Normallösung erhalten durch Auflösen von 12.654 g Jod mit Hülfe von 16.557 Kaliumjodid. Der Gehalt an freiem Jod wurde durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung kontrolliert.

[1] Die Darstellung der Eisenchlorürlösung siehe später.

ausüben, unsere Versuche im Einklang mit vorstehenden Beoba(tungen der genannten Autoren sind, scheint uns der Prozefs (Umkehrung einer schärferen Fassung bedürftig zu sein.

Gegen die Annahme, dafs sich geradezu aus Ferrosalz und J Ferrisalz und Jodid bilde gemäfs der Gleichung

$$FeCl_2 + KCl + J = FeCl_3 + KJ$$

spricht zunächst die Unwahrscheinlichkeit, dafs das freie Jod (Chlor im Kaliumchlorid verdrängt, bezw. ist dies nur mit Zuhül nahme einer „doppelten Wahlverwandtschaft" erklärlich, der zufo das Chlor des Kaliumchlorids durch das Eisenchlorür zur Oxydat in Anspruch genommen wird und dadurch die Umsetzung zu stan kommt. Sodann aber machten wir die Wahrnehmung, dafs be Zusammenbringen sehr verdünnter Lösungen von Eisenchlorid u Kaliumjodid nach längerer Zeit die Flüssigkeit eine relativ st gelbbraune Farbe annahm, die auch nach Wegnahme der sehr gering Menge freigewordenen Jodes durch Natriumthiosulfat nicht v schwunden war. Diese Färbung konnte unmöglich von Eisenchlo herrühren, denn sie war, wie eine Vergleichung mit Eisenchlor lösung von gleichem Gehalte zeigte, weit intensiver, als jene letzter

Die nächstliegende Erklärung war nun die, dafs sich bei (Einwirkung von Jod auf Eisenchlorür ein Eisenchlorojodid FeC bildet, dem diese intensive Färbung zukommt.

Zur Prüfung dieser unserer Annahme haben wir die na(stehenden Versuche angestellt und glauben, dafs ihre Ergebnisse Gunsten dieser Auffassung sprechen.

Über die Einwirkung von Jod auf Ferrosalze.

Um die Aufgabe möglichst einfach zu gestalten, untersucht wir zunächst die Einwirkung von Jod auf Ferrosalze. Es wa dabei zwei Fälle möglich; entweder erfolgte die Bindung des Jo(unter Bildung von Ferrichlorojodid nach der Gleichung

$$FeCl_2 + J = FeCl_2J,$$

oder es bildete sich ein basisches Eisenchlorid neben Jodwasserst(so zum Beispiel:

$$FeCl_2 + J + H_2O = FeCl_2OH + HJ.$$

Zur Darstellung einer möglichst neutralen und oxydfre Lösung von Eisenchlorür von bestimmten Gehalte wurde 1 l dopp normaler Salzsäure mit einem Überschufs von reduziertem Ei in einem Kolben unter Durchleiten von Wasserstoff erwärmt u nach beendigter Einwirkung so mit einer Bürette in Verbindu

gesetzt, dafs das Nachfüllen derselben in bekannter Weise durch Überdrücken geschah; sowohl Flasche als Bürette standen mit einem kontinuierlich wirkenden Wasserstoffapparate in Verbindung.

Nach der Gleichung

$$2HCl + Fe = FeCl_2 + H_2$$

mufste die Lösung nach Sättigung der Säure eine normale Eisenchlorürlösung darstellen in dem Sinne, dafs sie ein Molekulargewicht in Grammen im Liter, also 126.62 g $FeCl_2$, oder 0.12662 g $FeCl_2$ (bezw. 0.05588 g Fe) im Kubikzentimeter enthielt.

Bei der qualitativen Probe auf Oxydsalz ergaben sich nur Spuren desselben, die Titrierung mit Chamäleonlösung ergab in 5 ccm = 0.278834 g Fe oder 0.05577 g Fe im Kubikzentimeter statt 0.05588 g.

Wenn auch schon hieraus geschlossen werden konnte, dafs die Säure sich so gut wie völlig mit dem Eisen umgesetzt hatte, so wurde doch noch eine Chlorbestimmung durch Gewichtsanalyse ausgeführt, bei welcher sich der Gehalt an Chlor im Kubikzentimeter zu 0.07128 g statt der berechneten 0.0706 g ergab. Die Lösung konnte also in der That als nahezu neutral und normal gelten.

Um kein Kaliumjodid in die Reaktion einzuführen, geschah das Zusammenbringen von Jod und Eisenchlorür in weingeistiger Lösung. Zu diesem Zwecke wurde eine weingeistige $^1/_{10}$ n-Jodlösung (12.654 g Jod im Liter) bereitet und 100 ccm derselben mit 10 ccm n-Eisenchlorürlösung versetzt. Die tief braunrote Lösung enthielt nach einiger Zeit kein Jod in freiem Zustande mehr. Es ging dies daraus hervor, dafs beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff sich dieser nur schwach rötlich färbte, während aus einer Lösung von Jod in Weingeist in entsprechender Stärke das Jod reichlich und mit brauner Farbe in Schwefelkohlenstoff übergeht. Die rötliche Farbe des Schwefelkohlenstoffes in vorliegendem Falle rührte wohl von einer geringen Menge an gelöstem Eisensalze her, denn als nach dem Ausschütteln einer gröfseren Menge des Gemisches mit Schwefelkohlenstoff derselbe durch $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung entfärbt wurde, war zum Zurücktitrieren der letzteren genau das gleiche Volum $^1/_{10}$ n-Jodlösung erforderlich.

Gegen die Annahme, dafs die Dunkelfärbung auf einer Bildung von Oxychlorid beruht und dafs das Jod als Jodwasserstoff zugegen ist, spricht folgende Thatsache: Verdünnt man die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser und schüttelt nun mit Schwefelkohlenstoff, so färbt sich derselbe durch Aufnahme von freiem Jod intensiv violett; wäre

ausüben, unsere Versuche im Einklang mit vorstehenden Beobachtungen der genannten Autoren sind, scheint uns der Prozefs der Umkehrung einer schärferen Fassung bedürftig zu sein.

Gegen die Annahme, dafs sich geradezu aus Ferrosalz und Jod Ferrisalz und Jodid bilde gemäfs der Gleichung

$$FeCl_2 + KCl + J = FeCl_3 + KJ$$

spricht zunächst die Unwahrscheinlichkeit, dafs das freie Jod das Chlor im Kaliumchlorid verdrängt, bezw. ist dies nur mit Zuhülfenahme einer „doppelten Wahlverwandtschaft“ erklärlich, der zufolge das Chlor des Kaliumchlorids durch das Eisenchlorür zur Oxydation in Anspruch genommen wird und dadurch die Umsetzung zu stande kommt. Sodann aber machten wir die Wahrnehmung, dafs beim Zusammenbringen sehr verdünnter Lösungen von Eisenchlorid und Kaliumjodid nach längerer Zeit die Flüssigkeit eine relativ stark gelbbraune Farbe annahm, die auch nach Wegnahme der sehr geringen Menge freigewordenen Jodes durch Natriumthiosulfat nicht verschwunden war. Diese Färbung konnte unmöglich von Eisenchlorid herrühren, denn sie war, wie eine Vergleichung mit Eisenchloridlösung von gleichem Gehalte zeigte, weit intensiver, als jene letztere.

Die nächstliegende Erklärung war nun die, dafs sich bei der Einwirkung von Jod auf Eisenchlorür ein Eisenchlorojodid $FeCl_2J$ bildet, dem diese intensive Färbung zukommt.

Zur Prüfung dieser unserer Annahme haben wir die nachstehenden Versuche angestellt und glauben, dafs ihre Ergebnisse zu Gunsten dieser Auffassung sprechen.

Über die Einwirkung von Jod auf Ferrosalze.

Um die Aufgabe möglichst einfach zu gestalten, untersuchten wir zunächst die Einwirkung von Jod auf Ferrosalze. Es waren dabei zwei Fälle möglich; entweder erfolgte die Bindung des Jodes unter Bildung von Ferrichlorojodid nach der Gleichung

$$FeCl_2 + J = FeCl_2J,$$

oder es bildete sich ein basisches Eisenchlorid neben Jodwasserstoff; so zum Beispiel:

$$FeCl_2 + J + H_2O = FeCl_2OH + HJ.$$

Zur Darstellung einer möglichst neutralen und oxydfreien Lösung von Eisenchlorür von bestimmten Gehalte wurde 1 l doppelt normaler Salzsäure mit einem Überschufs von reduziertem Eisen in einem Kolben unter Durchleiten von Wasserstoff erwärmt und nach beendigter Einwirkung so mit einer Bürette in Verbindung

gesetzt, dafs das Nachfüllen derselben in bekannter Weise durch Überdrücken geschah; sowohl Flasche als Bürette standen mit einem kontinuierlich wirkenden Wasserstoffapparate in Verbindung.

Nach der Gleichung

$$2HCl + Fe = FeCl_2 + H_2$$

mufste die Lösung nach Sättigung der Säure eine normale Eisenchlorürlösung darstellen in dem Sinne, dafs sie ein Molekulargewicht in Grammen im Liter, also 126.62 g $FeCl_2$, oder 0.12662 g $FeCl_2$ (bezw. 0.05588 g Fe) im Kubikzentimeter enthielt.

Bei der qualitativen Probe auf Oxydsalz ergaben sich nur Spuren desselben, die Titrierung mit Chamäleonlösung ergab in 5 ccm = 0.278834 g Fe oder 0.05577 g Fe im Kubikzentimeter statt 0.05588 g.

Wenn auch schon hieraus geschlossen werden konnte, dafs die Säure sich so gut wie völlig mit dem Eisen umgesetzt hatte, so wurde doch noch eine Chlorbestimmung durch Gewichtsanalyse ausgeführt, bei welcher sich der Gehalt an Chlor im Kubikzentimeter zu 0.07128 g statt der berechneten 0.0706 g ergab. Die Lösung konnte also in der That als nahezu neutral und normal gelten.

Um kein Kaliumjodid in die Reaktion einzuführen, geschah das Zusammenbringen von Jod und Eisenchlorür in weingeistiger Lösung. Zu diesem Zwecke wurde eine weingeistige $^1/_{10}$ n-Jodlösung (12.654 g Jod im Liter) bereitet und 100 ccm derselben mit 10 ccm n-Eisenchlorürlösung versetzt. Die tief braunrote Lösung enthielt nach einiger Zeit kein Jod in freiem Zustande mehr. Es ging dies daraus hervor, dafs beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff sich dieser nur schwach rötlich färbte, während aus einer Lösung von Jod in Weingeist in entsprechender Stärke das Jod reichlich und mit brauner Farbe in Schwefelkohlenstoff übergeht. Die rötliche Farbe des Schwefelkohlenstoffes in vorliegendem Falle rührte wohl von einer geringen Menge an gelöstem Eisensalze her, denn als nach dem Ausschütteln einer gröfseren Menge des Gemisches mit Schwefelkohlenstoff derselbe durch $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung entfärbt wurde, war zum Zurücktitrieren der letzteren genau das gleiche Volum $^1/_{10}$ n-Jodlösung erforderlich.

Gegen die Annahme, dafs die Dunkelfärbung auf einer Bildung von Oxychlorid beruht und dafs das Jod als Jodwasserstoff zugegen ist, spricht folgende Thatsache: Verdünnt man die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser und schüttelt nun mit Schwefelkohlenstoff, so färbt sich derselbe durch Aufnahme von freiem Jod intensiv violett; wäre

Die Frage des Verlaufes der Reaktion ist vor einigen Jahı von D. J. CARNEGIE[1] ebenfalls eingehender erörtert worden. giebt der Formel von DUFLOS den Vorzug und unterscheidet z Phasen:

1. $$FeCl_3 + 3KJ = FeJ_3 + 3KCl$$
2. $$FeJ_3 = FeJ_2 + J.$$

Da er in seinen Versuchen bei 60° und mit verhältnismä konzentrierten Lösungen arbeitete, erhielt er bei einem Verhäl von 1 Mol. $FeCl_3$ zu etwa 3.5 Mol. Kaliumjodid die berechn theoretische Menge Jod, was für ihn ein Beweis für die Richtigl der DUFLOSschen Gleichung ist. Für drei und mehr Molekeln Kalii jodid auf 1 Mol. Eisenchlorid nimmt er daher die Gleichung an:

$$FeCl + nKJ = \overbrace{FeJ_3}^{FeJ_2 + J} + 3KCl + (n-3)KJ.$$

Allerdings gelang es ihm, bei Anwendung von 1 Mol. Ei chlorid auf 1 Mol. Kaliumjodid die ganze Menge des Jo durch Destillation in freiem Justande überzutreiben. Zur klärung dieser, zu seiner obigen Annahme nicht passenden scheinung nimmt er eine Hypothese zu Hülfe, die sich auf be Umsetzungsgleichungen stützt. Hiernach soll zunächst der Pro nach der DUFLOSschen Gleichung eingeleitet, dann aber dadu vervollständigt werden, dafs je 1 Atom Chlor vom Eisenchl abgespalten wird und das Jod aus dem Kaliumjodid freimacht, also mit der Gleichung

$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J$$

übereinstimmt.

Der Prozefs durchläuft nach ihm die nachfolgenden Phasen:

$$\begin{aligned} FeCl_3 + KJ &= (\alpha)\,{}^1/_3\overbrace{FeJ_3}^{{}^1/_3FeJ_2 + {}^1/_3J} + KCl + {}^2/_3FeCl_3; \\ &= (\beta)\,{}^1/_3FeJ_2 + KCl + {}^2/_3FeCl_3 + {}^1/_3J; \\ &= (\gamma)\,{}^1/_3FeJ_2 + KCl + {}^2/_3FeCl_2 + {}^1/_3Cl_2 + {}^1/_3J; \\ &= (\delta)\,{}^1/_3FeCl_2 + {}^1/_3J_2 + KCl + {}^2/_3FeCl_2 + {}^1/_3J; \\ &= (\epsilon)\,FeCl_2 + J + KCl. \end{aligned}$$

Es würde also zunächst $^1/_3$ des Eisenchlorids in Eisenjodid v wandelt werden, das sich dann seinerseits in Eisenjodür und spaltet (α und β). Aus dem Eisenchlorid wird sodann unter Bild

---

[1] *Chem. News* [1889] **60**, 87.

von Eisenchlorür Chlor frei (γ), welches seinerseits das entstandene Eisenjodür in Eisenchlorür überführt, wodurch auch dessen Jod frei wird (δ). Die Summe der Umsetzungsprodukte entspricht der Formel (ε) $FeCl_2 + J + KCl$.

An dieser Erklärung erscheint die Annahme gezwungen, dafs zunächst eine Umsetzung des Eisenchlorids in Jodid erforderlich sein soll, während von da ab das Eisenchlorid sich unter Abspaltung von Chlor mit Kaliumjodid in Eisenchlorür, Chlorkalium und freies Jod umsetzt. Die von uns angenommene Umsetzungsgleichung genügt zur Erklärung aller Erscheinungen und vermeidet zugleich mit Hülfe der intermediären Bildung von Eisenchlorojodid eine Annahme, welche für Carnegie der Haupteinwand gegen die Gleichung

$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J$$

zu sein scheint, dafs nämlich in diesem Falle Kaliumjodid „figures as a direct reducing agent — a rôle with which this substance is not generally credited.“

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die vorstehende Untersuchung hat somit ergeben, dafs die Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid, bezw. Jodwasserstoff, von einer Anzahl von Faktoren abhängt.

Es wurde festgestellt:

1. Der Einflufs der Zeit.
2. Der Einflufs der wirkenden Massen, und zwar
   a. eines Überschusses an Kaliumjodid, resp. Jodwasserstoff;
   b. eines Überschusses an Eisenchlorid.
3. Der Einflufs der Verdünnung.
4. Der Einflufs der Temperatur.

Die Kurven, welche die Ergebnisse hinsichtlich der Menge des freigewordenen Jodes graphisch darstellen, haben alle das gemeinsam, dafs sie zunächst steil ansteigen, um dann nach ziemlich scharfer Biegung fast horizontal zu verlaufen.

Die Umkehrbarkeit des Prozesses wurde zunächst experimentell bewiesen und zur Erklärung derselben, sowie überhaupt des Prozesses die Bildung eines Ferrichlorojodids $FeCl_2J$ angenommen; es gelang, diesen Körper in alkoholischer Lösung direkt aus Eisenchlorür und Jod zu erhalten und nachzuweisen, dafs er in der That durch Wasser unter Abscheidung von Jod zerlegt wird.

Das Ergebnis der Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliu (und analog auf Jodwasserstoff) erscheint abhängig von zwei ent; gesetzten Reaktionen:

I. 1. $FeCl_3 + KJ = FeCl_2J + KCl$

und 2. $FeCl_2J = FeCl_2 + J$

und die Umkehrung dieser:

II. 1. $FeCl_2 + J = FeCl_2J$,

2. $FeCl_2J + KCl = FeCl_3 + KJ$.

Je nach den Versuchsbedingungen wird der eine oder : Vorgang überwiegen und so als äufserste Grenzen entwed theoretische Menge von 1 Atom Jod in freiem Zustande e werden oder eine Abscheidung von Jod überhaupt nicht statt

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1893.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

VII. Mitteilung.

Die sogenannten Phosphorvanadinsäuren und ihre Salze. Teil II. Die Wechselwirkung zwischen Phosphaten und Vanadaten des Natriums und Kaliums.

(Nach Versuchen von KARL MICHAELIS.)

In einer früheren Abhandlung[1] ist gezeigt worden, dafs entgegen den bisherigen Angaben nur eine sogenannte Phosphorvanadinsäure P_2O_5, V_2O_5, $2H_2O + 9aq$ existiert, und dafs die alkalihaltenden Verbindungen die Zusammensetzung R_2O, V_2O_5, $P_2O_5 + xaq$ oder R_2O, $2V_2O_5$, $P_2O_5 + yaq$ ($R = K$ oder NH_4) haben.

Sämtliche Körper wurden als Salze der Phosphorsäure, in denen auch die Vanadinsäure als Basis fungiert, also als

Vanadiumphosphat	Alkalivanadiumphosphat	Alkalidivanadiumphosphat
$OP\begin{matrix}OVO_2\\OH\\OH\end{matrix}$	$OP\begin{matrix}OVO_2\\OR\\OH\end{matrix}$	$OP\begin{matrix}OVO_2\\OVO_2\\OR\end{matrix}$

betrachtet. Sie entstehen aus Phosphorsäure und Vanadinsäure, bezw. aus Phosphaten und letzterer oder aus Vanadaten und ersterer, ferner aus Phosphaten, gemischt mit Vanadaten bei Gegenwart geringer Menge freier Säuren, sind gelb und undeutlich krystallinisch und lösen sich schwierig in wenig Wasser mit gelber Farbe, um durch mehr Wasser zersetzt zu werden, wobei, besonders beim Erwärmen, die Farbe der Lösung durch Orange in Braunrot übergeht.

Im Gegensatz zu diesen sogenannten „Luteoverbindungen“ sind die „Purpureoverbindungen“ von der Zusammensetzung

$$7R_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5 + 26aq$$

($R = K$ oder NH_4) tief dunkelrot gefärbt und aus Wasser umkrystallisierbar. Sie entstehen gleichfalls aus Phosphaten und Vanadinsäure

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1530.

oder aus Vanadaten und Phosphorsäure, wenn höhere Temperature vermieden und konzentrierte Lösungen verwendet werden.

Eine entsprechend zusammengesetzte alkalifreie Verbindun existiert nicht: Sie wurden daher als Doppelsalze

$$7R_2O, P_2O_5, 12V_2O_5 + xaq = 2R_2O, H_2O, P_2O_5 + 5R_2O, 12V_2O_5 + (x-1) aq$$
$$= 2R_2HPO_4 + 5R_2O, 12V_2O_5 + (x-1) aq$$

betrachtet. —

Die bei der Bearbeitung anderer sogenannter komplexen Ve bindungen gemachten Erfahrungen, besonders die Erkenntnis, da in verschiedenen Fällen durch Einwirkung der Salze zweier ve schiedenen Säuren aufeinander direkt dieselben Körper entstehe wie durch Einwirkung der einen Säure auf das Salz der andere liefsen es wünschenswert erscheinen, das bisher nicht untersuch Verhalten von Phosphaten zu Vanadaten zu studieren, einmal, u festzustellen, ob hierbei gleichfalls Körper, die beide Säuren en halten entstehen, sodann aus folgendem Grunde:

Nach Feststellung der wahren Zusammensetzung der Vanadi säure bezeichnete Roscoe[1] die Salze R_3VO_4 oder $3R_2O, V_2O_5$ a den Orthophosphaten entsprechende Verbindungen, diejenigen von d Zusammensetzung $R_4V_2O_7$ oder $2R_2O, V_2O_5$ als den Pyropho phaten, und schliefslich die Körper RVO_3 oder R_2O, V_2O_5 als d Metaphosphaten entsprechend und führte auch für sie die Nam „Ortho"-, „Pyro"- und „Meta"-Vanadate ein.

Rammelsberg wies darauf hin,[2] dafs dieser Vergleich ke glücklicher sei: Trotz der Isomorphie der natürlich vorkommend Verbindungen $R_3P_2O_8$ und $\overset{II}{R}_3V_2O_8$, bezw. $\overset{II}{R}_4P_2O_9$ und $\overset{II}{R}_4V_2O_9$ sei zahlreiche charakteristische Unterschiede beider Säuren vorhande Ein der Phosphorsäure entsprechendes Hydrat der Vanadinsäure s unbekannt, und weiter[3] heifst es: „Das Trinatriumphosphat Na_3P zersetzt sich leicht in Dinatriumphosphat und Basis, aus denen auch entsteht. Auch die Drittelvanadate von Kalium und Natriu $\overset{I}{R}_3VO_4$, werden von Wasser zersetzt. Allein der Vorgang ist beiden Fällen ein sehr verschiedener: Während aus dem Phosph HNa_2PO_4 entsteht, liefert das Vanadat ein minder basisches S

---

[1] *Lieb. Ann.* Suppl. **6**, 81; **8**, 101.

[2] Beiträge zur Kenntnis der vanadinsauren und phosphorsauren Sal *Sitzungsber. d. kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch.* 1883, 18.

[3] *Gesammelte Chem. Abhandlgn* (Berlin 1888.) S. 242.

$Na_4V_2O_7$, welches nicht HNa_2VO_4, also dem Pyrophosphat $Na_4P_2O_7$ analog zusammengesetzt ist. Auch die normalen Vanadate lassen sich nicht mit den Metaphosphaten vergleichen: Aus 4NaHO und V_2O_5 entsteht $Na_4V_2O_7$, während aus 4NaHO und P_2O_5 nicht das Pyrophosphat, sondern HNa_2PO_4 entsteht. Die den Phosphaten entsprechenden Drittelvanadate $\overset{I}{R}_3VO_4 = \overset{II}{R}_3V_2O_8$, und die den Pyrophosphaten entsprechenden Halbvanadate $\overset{I}{R}_4V_2O_7 = \overset{II}{R}_2V_2O_7$ enthalten keinen Wasserstoff und es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dafs in ihnen und den normalen Vanadaten $\overset{I}{R}VO_3 = \overset{II}{R}V_2O_6$ Modifikationen der Säure enthalten seien. Die Vanadinsäure unterscheidet sich ferner dadurch von der Phosphorsäure, dafs sie die Neigung hat, saure Salze zu bilden, welche sich bei der Phosphorsäure nicht bilden."

Nichtsdestoweniger müssen doch trotz dieser vielfachen Unterschiede innige Beziehungen zwischen Vanadaten und Phosphaten existieren, und die Isomorphie der dreibasischen Phosphate, die sich nicht nur auf die natürlichen, sondern auch auf die künstlichen Verbindungen, wie Roscoe, Rammelsberg und Baker[1] nachgewiesen haben, erstreckt, legt die Frage nahe, ob nicht, trotzdem bei den bisherigen Versuchen die oben erwähnten Verbindungen stets von konstanter Zusammensetzung erhalten würden, doch vielleicht in ihnen isomorphe Mischungen von Phosphaten und Vanadaten vorliegen. —

Die Isomorphie der Verbindungen R_3PO_4 und R_3VO_4 ist, wie erwähnt, nachgewiesen. Es war daher festzustellen, wie sich verhalten

1.

a) einfach saure Phosphate $R_2HPO_4 = 2R_2O, H_2O, P_2O_5$ und b) Pyrophosphate $R_4P_2O_7 = 2R_2O, P_2O_5$	zu sog. Pyrovanadaten (1/2-Vanadaten) $2R_2O, V_2O_5 = R_4V_2O_7$,

sowie 2.

a) zweifach saure Phosphate $RH_2PO_4 = R_2O, 2H_2O, P_2O_5$ b) Metaphosphate $RPO_3 = R_2O, P_2O_5$	zu sog. Metavanadaten (normalen Vanadaten) $R_2O, V_2O_5 = 2RVO_3$.

[1] *Lieb. Ann.* **229**, 286.

A. Versuche mit Natronsalzen.

I. Natriumpyrophosphat $Na_4P_2O_7$ und Natrium-halbvanadat $Na_4V_2O_7$.

Werden äquimolekulare Mengen beider Körper zusamm gebracht, so ergiebt die farblose Lösung beim Stehen über Ätzk zunächst unverändertes Pyrophosphat, sodann ein Gemenge dessell mit Halbvanadat,[2] schliefslich, da sich die Kohlensäure (Luft nicht ganz abhalten läfst, normales Vanadat und eine Karbo enthaltende Mutterlauge.

II. 2 Mol. Einfach saures Phosphat Na_2HPO_4(= $2Na_2O$, P_2 und 1 Mol. Halbvanadat $Na_4V_2O_7$.

Aus der farblosen Lösung krystallisieren die angewende Verbindungen, dann wieder Gemenge beider und schliefslich n males Vanadat aus.

In dem Verhalten des Pyrophosphats und des einfach sau Phosphats gegen Halbvanadat zeigt sich also kein Unterschi obgleich letzteres nach Roscoe ein Molekül Wasser fester gebunc enthält, also als $Na_2HVO_4 + 8.5aq$ betrachtet werden könnt entstehen in keinem Falle isomorphe Mischungen oder Vanadiu phosphate.

III. Die Einwirkung von Natriummetaphosphat auf normales Vanadat

führte zu wesentlich anderen Ergebnissen, die ausführlicher m geteilt seien:

Das normale Natriumvanadat krystallisiert entweder wasserf (Roscoe) oder mit 2 Mol. Wasser (Norblad); beide Moleküle Was gehen aber bereits bei niederer Temperatur beim Stehen üt Schwefelsäure fort. Dagegen liegt in der Konstitution eine Analo mit dem metaphosphorsauren Natron $NaPO_3$ vor, welche ja au dazu geführt hatte, den Namen „Metavanadat" für dieses Salz e zuführen.

---

[1] $Na_4V_2O_7$ verwandelt sich durch CO_2 in $2NaVO_3$ und Na_2CO_3.

[2] Zur Unterscheidung, ob ein Gemenge oder eine isomorphe Mischu vorlag, leitet man über die Krystalle vorteilhaft trockenes Salzsäuregas.] Teil derselben bleibt unverändert, während sich ein anderer rot oder rotbr färbt — eine Folge der Bildung von saurem Vanadat oder Vanadinsäure.

[3] Vergl. Gmelin-Kraut, II, 2, 266.

Als eine **Schmelze** von 52 g Na_2CO_3 mit 91,2 g V_2O_5 ($Na_2O : V_2O_5 = 1:1$) in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 102 g metaphosphorsaurem Natron versetzt wurde, machte sich hier schon äufserlich, im Gegensatz zu den Ergebnissen der oben geschilderten Versuche, das Eintreten einer Reaktion bemerkbar: die Lösung färbte sich gelb, bei weiterem Einengen gelbrot, ein Zeichen, dafs eine Wechselzersetzung zwischen Phosphat und Vanadat in dem Sinne stattgefunden haben mufste, dafs saures Vanadat enstanden war — sämtliche sauren Vanadate sind ja gelb oder gelbrot gefärbt —, also das Phosphat dem Vanadat Basis entzogen haben mufste.

In der That schieden sich nach genügender Konzentration der Flüssigkeit über Schwefelsäure rothe Krystalle der Verbindung $5Na_2O, 8V_2O_5 + 39aq$(ber. $28.40 H_2O$; $12,55 Na_2O$, $59,05 V_2O_5$) aus, ein bisher noch nicht beschriebenes $^8/_5$-vanadinsaures Natron, welches nach der Rammelsbergschen Einteilung als Doppelsalz von 2 Mol. normalen Vanadats mit 3 Mol. Divanadat aufgefafst werden kann:

Es gaben:

0.4870 g Substanz	0.1373 g Glühverlust	= 28.18 %	28.27 % H_2O
0.4229 g „	0.1199 g „	= 28.35 %	
0.4229 g „	0.1528 g Na_2SO_4	=	12.85 % Na_2O
0.5920 g „	verbrauchten 19.14 ccm $KMnO_4$	= 59.14 %	59.13 % V_2O_5
0.5188 g „	mit Quecksilberoxydulnitrat gefällt 0.3077 g V_2O_5	= 59.13 %	
			100.25

1 ccm $KMnO_4 = 0.0183$ g V_2O_5

Die hinterbleibende syrupöse Mutterlauge zeigte zwar intensiv gelbrote Färbung, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Nach dem Umsetzen mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorid bildeten sich rote, schief prismatische Säulen, die nach schnellem Abtrocknen mit Fliefspapier — sie zeigten an der Luft Neigung zum Verwittern — die Zusammensetzung

$$2K_2O, 3V_2O_5 + 4(2Na_2O, 3V_2O_5) + 35 aq,$$

hatten:

		Berechnet	Gefunden
$2K_2O$	188	4.64	4.59
$8Na_2O$	496	12.25	12.60
$15V_2O_5$	2736	67.55	67.33
$35H_2O$	630	15.55	15.48

Es lag also eine bisher nicht bekannte isomorphe Mischun der Anderthalbfach-Vanadate des Kaliums und Natriums vor.[1]

Die zurückbleibende Mutterlauge enthält Orthophosphat.

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen, dafs normale Vanadat und Metaphosphat sich gegenseitig unter Bildur saurer Vanadate und neutraler oder basischer Orth phosphate umsetzen, dafs also das abgespaltene Alka das Metaphosphat in Orthophosphat verwandelt und som keine Analogie in der chemischen Wirkung der Ausgang produkte vorliegt.

Als

IV. Die Einwirkung von zweifach saurem phosphorsaure Natron auf normales Natriumvanadat

untersucht und zu diesem Zwecke die in Wasser gelöste Schmel von 31.8 g Na_2CO_3 und 54.7 g V_2O_5 ($Na_2O:V_2O_5 = 1:1$) mit de äquimolekularen Menge (82.8 g) $NaH_2PO_4 + H_2O$, in Wasser gelös versetzt wurde, trat gleichfalls sofort Gelbfärbung ein.

Die Lösung wurde, gemäfs den im vorigen Versuche gemachte Erfahrungen, sofort stark konzentriert und erstarrte nach dem Ab kühlen zu einem von der Mutterlauge weder durch Absaugen, noc auf porösem Thon zu reinigenden Krystallbrei. Nach Wiederauflöse in Wasser wurde die ziemlich konzentrierte Lösung mit Kaliun chlorid umgesetzt, wobei sich ein rotes mikrokrystallinisches Pulve ausschied, das nach dem Absaugen lufttrocken analysiert wurde.

Es lag in ihm eine isomorphe Mischung

$$2(2K_2O, 3V_2O_5) + 3(2Na_2O, 3V_2O_5) + 30\,aq$$

vor:

		Berechnet	Gefunden
$4K_2O$	376	9.35	9.24
$6Na_2O$	372	9.24	9.23
$15V_2O_5$	2736	67.99	67.85
$30H_2O$	540	13.42	13.68

[1] Die etwa hieraus zu ziehende, naheliegende Schlufsfolgerung, dafs ander halbfach vanadinsaures Natron in der Mutterlauge vorhanden war, ka berechtigt sein, ist jedoch nicht mit Sicherheit aufzustellen, da die Arbeiten v v. Hauer (*Ber. Wien. Akad.* **21**, 333; **26**, 156; **39**, 446), Manasse (*Annal.* **240**, 2 Radau (*Annal.* **251**, 144), und Rothenbach (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1890, 305 gezeigt haben, dafs beim Umsetzen von Alkalivanadaten mit den Salz anderer Metalle nicht unter allen Umständen dieselben Sättigungsstufen, wie d der Ausgangsprodukte, sich ergeben.

Um festzustellen, ob sich nicht in ähnlicher Weise, wie bei dem vorigen Versuch, bei geringerer Konzentration der Lösung ein saures Natriumvanadat allein erhalten lassen würde, wurde der Versuch mit einer Schmelze von 6.36 g Na_2CO_3 und 10.9 g V_2O_5, sowie 16.56 g $NaH_2PO_4 + aq$ ($NaVO_3 : NaH_2PO_4 = 1:1$) wiederholt: Schon in der Kälte trat wieder eine Gelbrotfärbung ein, die beim Konzentrieren über Schwefelsäure intensiver wurde.

Nach hinlänglicher Konzentration schieden sich rote rhomboedrische Krystalle von siebenviertel-vanadinsaurem Natron:

$$4Na_2O, 7V_2O_5 + 33\,aq$$

aus.

		Berechnet	Gefunden
$4Na_2O$	248	11.71	11.82
$7V_2O_5$	1276.8	60.26	60.17
$33H_2O$	594	28.03	28.01

während aus der sirupös gewordenen Mutterlauge keine weiteren Produkte zu isolieren waren.

Die Ergebnisse dieses Versuches decken sich vollständig mit denen des vorigen: Gleichgültig also, ob Natriummetaphosphat oder zweifach saures orthophosphorsaures Natron mit normalem Natriumvanadat in äquimolekularen Mengen zusammengebracht werden, stets wird letzteres in saures Salz verwandelt, dessen Sättigungsstufe von Temperatur- und Konzentrations-Verhältnissen abhängt.

B. Versuche mit Kalisalzen.

Qualitativ durchgeführte Versuche mit Kaliumpyrophosphat und Kaliumhalbvanadat führten zu Resultaten, die sich vollständig mit den bei den entsprechenden Natronsalzen erhaltenen deckten, und wurde, da sich durch Schmelzen des zweifach sauren phosphorsauren Kaliums in Wasser lösliches Kaliummetaphosphat nicht erhalten läfst, das quantitative Studium des Reaktionsverlaufes auf die Umsetzung zwischen zweifach saurem phosphorsauren Kali und normalem Kaliumvanadat beschränkt. Diesem Teile der Untersuchung wurde eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und zwar aus folgenden Gründen:

Vergegenwärtigt man sich die Umsetzung von zweifach saurem Phosphat und normalem Vanadat, so kann man sich vorstellen, dafs, wie ja aus den beschriebenen Versuchsergebnissen hervorgeht, im Sinne der Gleichungen

$$4KH_2PO_4 + 4KVO_3 = 2K_2HPO_4 + 2KH_2PO_4 + K_2O, 2V_2O_5$$

oder

$$4KH_2PO_4 + 4KVO_3 = 4K_2HPO_4 + xH_2O, 2V_2O_5$$

die mit der Bildung des sauren Vanadats beginnende Rea
leicht auch bis zur Bildung löslichen Vanadinsäurehydrats
man die noch nicht nachgewiesene Existenz eines solchen
nehmen will, höchst saurer Vanadate fortschreitet.

Ganz gleichgültig, wieweit dieselbe gehen möge,
doch in der Flüssigkeit Bedingungen vorhanden, die es m
scheinen lassen, dafs sich die früher beschriebenen so
komplexen Phosphorvanadate bilden, die ja, wie erwähnt,
phaten und Vanadinsäure, oder aus Phosphaten und Vana
Anwesenheit kleiner Mengen von Säure entstehen können.

Da nun die früheren Untersuchungen ergeben haben, dafs di
vanadiumphosphate wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht in krys
Form erhalten werden können, während von den Kaliverbind
Gegenteil gilt, war dies, wenn sich in der That Alkalivanadium
bilden, am ehesten bei der Einwirkung von KH_2PO_4 auf KVO_3 zu

V. Einwirkung von zweifach saurem Kaliumph
auf normales Kaliumvanadat.

Qualitative Versuche ergaben, dafs, wie bei den Nat
bei der Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3
Gelbrotfärbung eintritt, dafs aber nicht nur wie dort saure
auskrystallisiert, sondern auch Luteo- und Purpureover
entstehen, deren Menge von dem Molekularverhältnis bei
zu einander in folgender Weise abhängt:

KH_2PO_4 1 ccm = 0,033 g		KVO_3 1 ccm = 0.045 g		Ergebniss
Angew. ccm	Mol.-Zahl	Angew. ccm	Mol.-Zahl	
8.15	1	8.22	2	Rote Krystalle von saure Kein Luteosalz.
8.96	$1^1/_{10}$	7.81	$1^9/_{10}$	Dasselbe in geringerer Ausbeute; wachsende Mengen von Purpureosalz.
9.78	$1^2/_{10}$	7.40	$1^8/_{10}$	
10.60	$1^3/_{10}$	6.99	$1^7/_{10}$	
11.41	$1^4/_{10}$	6.58	$1^6/_{10}$	
12.23	$1^5/_{10}$	6.17	$1^5/_{10}$	Wenig Vanadat. Gröfsere Luteosalz.
13.04	$1^6/_{10}$	5.75	$1^4/_{10}$	Spuren von rotem Vanadat
13.86	$1^7/_{10}$	5.34	$1^3/_{10}$	Derselbe Befund.
14.67	$1^8/_{10}$	4.93	$1^2/_{10}$	— —
15.49	$1^9/_{10}$	4.52	$1^1/_{10}$	— — Die Menge salzes n
16.30	2	4.11	1	Luteosalz fast verschwun wie vorher.

Aber auch die Art und Weise, wie dieselben zur Einwirkung aufeinander gebracht werden, ist auf das Resultat von Einfluſs: Gleichgültig, in welchem Mengenverhältnis Phosphat und Vanadat angewendet werden, erhält man beim Zusammenbringen in der Kälte gelbrote Lösungen, deren Färbung bei dem Verhältnis 2 Mol. Phosphat zu 1 Mol. Vanadat ihr Maximum erreicht. Erwärmt man die Lösungen, so werden sie erst gelb, dann vollständig farblos, um beim Abkühlen die ursprünglichen Färbungen wieder anzunehmen.

Hieraus ergiebt sich, daſs man unter folgenden Versuchsbedingungen zu verschiedenen Resultaten kommen muſs:

Mengenverhältnis der aufeinander einwirkenden Körper:	Art der Einwirkung:
1. $2KH_2PO_4 + KVO_3$	a) Vermischen und Konzentration in der Kälte.
2. $KH_2PO_4 + KVO_3$	b) Vermischen in der Kälte, Kochen, Krystallisation in der Kälte.
3. $KH_2PO_4 + 2KVO_3$	c) Eindampfen der Lösungen in der Wärme.

A. Einwirkung von 2 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3.

a. In der Kälte.

Eine kaltgesättigte Lösung von KVO_3, mit einer ebensolchen von KH_2PO_4 gemischt, färbte sich zuerst rot, dann dunkelrotbraun und lieſs sofort ein dunkelrotes krystallinisches Pulver fallen, welches im äuſseren dem früher beschriebenen Purpureosalz $7K_2O, 12V_2O_5, P_2O_5 + 26aq$ entsprach, aber, wie die V_2O_5-Bestimmungen zeigten, nicht homogen war.

Bei weiterer Konzentration über Schwefelsäure schieden sich mehrfach Gemische desselben Körpers mit geringen Mengen der charakteristischen goldglänzenden Tafeln des von Rammelsberg beschriebenen zweifach sauren Vanadats aus, wobei die Färbung der Lösung stets heller wurde und schlieſslich in Gelb umschlug. Bei sehr starker Konzentration bildeten sich darauf Gemische von sehr geringen Mengen Luteosalz mit farblosen Krystallen von KH_2PO_4 aus, während eine ganz schwach gelblich gefärbte K_2HPO_4 enthaltende Mutterlauge zurückblieb.

b. Krystallisation in der Kälte nach vorhergehend Erwärmen.

Die Lösungen wurden, um das sofortige Auskrystallisiere schwer löslichen Purpureosalzes zu vermeiden, in starker dünnung in der Kälte miteinander vermischt und erwärmt, sich bald nach dem Erkalten in grofser Menge tiefrotbraune, b schwarz gefärbte rechteckige Täfelchen ausschieden, die vc nun etwas heller gefärbten Mutterlauge abgesaugt und auf getrocknet wurden. Dieselben zeigten folgende Zusammense

I. Anschufs.

$13 K_2O, 22 V_2O_5, 2 P_2O_5 + 58$ aq.

		Berechnet	Gefunden
$13 K_2O$	1222	18.62	18.84
$22 V_2O_5$	4012,8	61.14	61.20
$2 P_2O_5$	284	4.32	4.32
$58 H_2O$	1044	15.90	15.71

II. Anschufs.

$15 K_2O, 25 V_2O_5, 2 P_2O_5 + 76$ aq.

		Berechnet	Gefunden
$15 K_2O$	1410	18 49	18.54
$25 V_2O_5$	4560	59.84	59.39
$2 P_2O_5$	284	3.72	3.75
$76 H_2O$	1368	17.95	18.08

Nachdem sich darauf Purpureosalz[1] gemengt mit Spuren : Vanadats und Luteosalzes ausgeschieden hatte, bildete sich ei gelbes Produkt von der Zusammensetzung

$3K_2O, 2V_2O_5 2P_2O_5 + 5$ aq

		Berechnet	Gefunden
$3 K_2O$	282	27.62	27.48
$2 V_2O_5$	364.8	35.74	35.68
$2 P_2O_5$	284	27.82	27.72
$2 H_2O$	90	8.82	9.12

während in der Mutterlauge überschüssiges KH_2PO_4 und Alkalientziehung entstandenes K_2HPO_4 verbleibt.

c. Eindampfen in der Wärme.

Hierbei wurden breiige, gelbbraun gefärbte Masse halten, deren Analyse zwecklos erschien, da eine Reinigung durchzuführen war.

[1] Trotz der von derjenigen der früher beschriebenen Verbindun weichenden Zusammensetzung wird die Bezeichnung „Purpureosalz“ fü dunkelgefärbten Körper in Folgendem beibehalten.

B. Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3.

a. In der Kälte.

Die konzentrierten Lösungen färbten sich beim Mischen hellrotgelb. Nach kurzem Stehen über Schwefelsäure schied sich eine gröfsere Menge roten sauren Vanadats $3K_2O, 5V_2O_5 + 10aq$,[1] dann ein Gemisch desselben mit äufserst geringen Mengen von Purpureosalz aus.

Aus der Mutterlauge krystallisierte dann ein Gemenge des roten, schon im vorigen Anschufs erhaltenen Vanadats und des goldgelben zweifach sauren Vanadates mit Purpureo- und Luteosalz aus, welch letzteres dann in seidenglänzenden gelben Krusten erhalten wurde. Dieselben hatten die Zusammensetzung

$$9K_2O, 5V_2O_5, 5P_2O_5 + 17aq$$

		Berechnet	Gefunden
9 K_2O	846	30.49	30.53
5 V_2O_5	912	32.88	32.97
5 P_2O_5	710	25.59	25.39
17 H_2O	306	11.03	11.11

Die schwach gelblich gefärbte Mutterlauge konnte nach dem Ausscheiden weifser Krystalle zur Syrupkonsistenz konzentriert werden, ohne Neigung zur Krystallisation zu zeigen.

b. Einwirkung in der Wärme.

Die Lösung von 27.64 g KVO_3 und 27.20 g KH_2PO_4 wurde auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich nach kurzem Stehen über Schwefelsäure Fünfdrittel-Vanadat und, damit gemengt, bei weitem gröfsere Mengen von nicht zu reinigendem Purpureosalz, als im vorigen Versuch, ausschieden. Nach Bildung höchst geringer Mengen von Luteosalz entstanden krystallisierte weifse, mit Spuren des Fünfdrittel-Vanadates gänzlich durchsetzte Massen, worauf die fast rein gelb gefärbte Mutterlauge nach kurzer Zeit mehrere Anschüsse von krystallisierten weifsen Produkten gab, um dann zu weifsen, sternförmigen, neutral reagierenden Krystallaggregaten zu erstarren.

Die erst erhaltenen weifsen Produkte wurden beim Benetzen mit Wasser sofort rot und lösten sich dann teilweise leicht mit rotgelber Farbe auf, während schwerer lösliche weifse Partikeln zurückblieben, die jedoch beim Erwärmen gleichfalls in Lösung gingen.

[1] Von RADAU (l. c.) beschrieben.

Analysenergebnisse:

Anschufs I.

$19 K_2O,\ 9 V_2O_5,\ 9 P_2O_5 + 22$ aq.

		Berechnet	Gefunden
$19\ K_2O$	1786	35.01	35.18
$9\ V_2O_5$	1641.6	32.18	32.15
$9\ P_2O_5$	1278	25.05	25.06
$22\ H_2O$	396	7.76	7.68

Anschufs II.

$11 K_2O,\ 2 V_2O_5,\ 7 P_2O_5 + 22$ aq.

		Berechnet	Gefunden
$11\ K_2O$	1034	37.08	36.93
$2\ V_2O_5$	364.8	13.08	12.74
$7\ P_2O_5$	894	35.64	36.14
$22\ H_2O$	396	14.19	14.10

Anschufs III.

$22 K_2O,\ 7 V_2O_5,\ 10 P_2O_5 + 43$ aq.

		Berechnet	Gefunden
$22\ K_2O$	2068	37.34	37.43
$7\ V_2O_5$	1276,8	23.05	23.15
$10\ P_2O_5$	1420	25.64	25.41
$43\ H_2O$	774	13.98	14.01

Diese weifsen Produkte sind entschieden, was aus ihrem halten gegen Wasser hervorgeht, als Gemenge anzusprechen: Es verhalten sich in ihnen:

	K_2O	:	V_2O_5	:	P_2O_5 wie
1.	·19	:	9	:	9
2.	11	:	2	:	7
3.	22	:	7	:	10,

was gedeutet werden kann als

1. $18 KVO_3 + 2 K_2HPO_4 + 16 KH_2PO_4$
2. $4 KVO_3 + 4 K_2HPO_4 + 10 KH_2PO_4$
3. $14 KVO_3 + 10 K_2HPO_4 + 10 KH_2PO_4$.

Mit zunehmender Konzentration der Mutterl hätte sich also den Anschüssen eine gröfsere Meng K_2HPO_4, welches sich, wie ja bereits wiederholt bewi in derselben befindet, beigemengt, und es würde der verbleibende Rest als Gemenge oder isomo Mischung der Ausgangsmaterialien darstellen.

Es wird später auf diese Körper zurückgekommen werden

c. Eindampfen von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. KVO_3 in der Wärme.

11.00 g KH_2PO_4 und 11.24 g KVO_3 wurden gemischt und auf dem Wasserbade ohne Unterbrechung eingedampft.

Die in der Wärme farblose Lösung bedeckte sich erst bei sehr hoher Konzentration mit einer gelben Krystallhaut von Luteosalz, welches auch beim Abdampfen zur vollständigen Trocknis als einziges Produkt zurückblieb.

Eine Analyse erschien, da eine Reinigung infolge der Methode der Herstellung ausgeschlossen war, zwecklos, und es wurde daher das Verhalten der farblosen warmen konzentrierten Lösung, sowie dasjenige der erkalteten, wieder gelb gefärbten, gegen Reagentien festgestellt.

Die hellgelb gefärbte Lösung der trockenen Masse in wenig Wasser gab in der Wärme mit Alkohol einen starken Niederschlag von Luteosalz, in der Kälte, unter Rotfärbung der Lösung, saures Vanadat.

Baryumchlorid erzeugte in der erwärmten Lösung einen hellen weifsgelben, in der Kälte einen dunklen gelbbraunen Niederschlag; Silbernitrat in der Wärme eine flockige gelbbraune Fällung, in der Kälte eine heller gefärbte, woraus deutlich hervorgeht, dafs auch hier andere Körper als bei den vorigen Versuchen entstehen.

Ein Versuch, die konzentrierte warme Lösung mit Kaliumchlorid oder mit vanadinsaurem Kali umzusetzen, verlief resultatlos, doch sind bestimmte Anzeichen dafür vorhanden, dafs man es hier mit einer einheitlichen Verbindung und keinem Gemenge zu thun hat:

Die Analyse des Rückstandes, welcher ja selbstverständlich die Mengen der Stoffe in dem angewendeten Verhältnisse ergeben mufste, konnte hierüber keine Anhaltspunkte geben.

Als aber in weiteren Versuchen die stark eingedampfte Lösung nach Ausscheidung einer grofsen Menge der gelben Verbindung auf dem Heifswassertrichter abgesaugt wurde und die sirupöse, in der Wärme farblose, beim Erkalten gelb, dann gelbrot werdende Lösung analysiert wurde, ergab sich

in 100 ccm derselben 0.8065 g P_2O_5,
mit 201.5 ccm Thiosulfat 0.8995 g V_2O_5
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5).

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis

$$P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1.$$

Liegt nun in dem gelben Rückstand ein Gemenge vor, so ist dieser Befund in der Mutterlauge nicht zu erklären, denn bei der

ungleichen Löslichkeit von KVO_3 und KH_2PO_4 müfsten sich Phosphorsäure und Vanadinsäure anders verhalten, als in den ursprünglich zusammengebrachten Materialien, was nicht der Fall ist.

Die gelbe Masse scheint also eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung

$$2K_2O,\ P_2O_5,\ V_2O_5$$

zu sein, was theoretisch nicht ohne Interesse wäre, da sie sich den früher beschriebenen Verbindungen

$$K_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 + H_2O = O{=}P\begin{cases}OK\\OVO_2\\OH\end{cases}$$

und

$$K_2O,\ 2V_2O_5,\ P_2O_5 = O{=}P\begin{cases}OK\\OVO_2\\OVO_2\end{cases}$$

als

$$2K_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 = O{=}P\begin{cases}OK\\OK\\OVO_2\end{cases}$$

anschliefsen würde.

C Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 2 Mol. KVO_3.

a. In der Kälte.

Hierbei entsteht fast nur saures Vanadat, Spuren von Purpureosalz, kein Luteosalz und eine weifse Krystallmasse

$$5K_2O,\ 4V_2O_5,\ P_2O_5,$$

die sich wieder mit Wasser rotfärbt und betrachtet werden kann als Gemenge oder isomorphe Mischung von $4KVO_3$ und KH_2PO_4. In der stark alkalischen Mutterlauge hinterbleibt ein Gemenge von neutralem Vanadat und dreibasischem Phosphat.

b. Die Komponenten miteinander erwärmt und dann zur Krystallisation gestellt.

Beim Erwärmen verschwand wiederum die beim Zusammenbringen der Lösungen in der Kälte eintretende Rotfärbung, um beim Erkalten wieder aufzutreten.

Über Schwefelsäure wurde mehrmals ein Gemenge von etwas mehr Purpureosalz als beim vorigen Versuche mit zweifach saurem und dem Fünfdrittel-Vanadat, dann letzteres allein in gröfseren Mengen erhalten. Aus der Mutterlauge sonderten sich wieder weifse Krystallaggregate ab, während der verbleibende Rest derselben K_2HPO_4 und KVO_3 enthielt und keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Die weifsen Krystallmassen zeigten beim Lösen in Wasser die ben beschriebenen Farbenveränderungen und hatten die Zusammen-:tzung

$$25K_2O,\ 17V_2O_5,\ 6P_2O_5,$$

is sich deuten läfst als durch 4 Mol. K_2HPO_4 verunreinigtes menge oder isomorphe Mischung von 17 Mol. KVO_3 und 4 Mol. HPO_4.

c. Eindampfen von 2 Mol. KVO_3 mit 1 Mol. KH_2PO_4 in der Wärme

einen schmierigen gelbweifsen Krystallbrei, dessen Analyse zu nem Resultat führen konnte.

Die Ergebnisse der im Vorstehenden geschilderten Versuche sen sich dahin zusammenfassen, dafs Dialkaliphosphate und Pyro-sphate auf Halbvanadate (Pyrovanadate) weder einwirken noch nit isomorphe Mischungen zu geben scheinen.

Ganz anders verhalten sich Monoalkaliphosphate und Meta-sphate einer-, normale Vanadate (Metavanadate) andererseits: gleich die Konstitution der drei Körper, vom Wassergehalt des ten abgesehen, die gleiche ist:

$$OP{\begin{smallmatrix}OR\\OH\\OH\end{smallmatrix}} \qquad OP{<}{\begin{smallmatrix}OR\\O\end{smallmatrix}} \qquad OV{<}{\begin{smallmatrix}OR\\O\end{smallmatrix}}$$

zen diese sich gegenseitig um, und zwar, unabhängig davon, ob ires Orthophosphat oder Metaphosphat vorliegt, in ganz gleicher eise.

Bei den Natronverbindungen verläuft diese Umsetzung derart, s saures Vanadat gebildet wird, dessen Sättigungsstufe von Tem-ratur und Konzentration abhängt.

Auch die bei Anwendung der Kaliverbindungen gleichfalls ein-tende Bildung von sauren Vanadaten läfst keinen Zweifel darüber lten, dafs hier die Reaktion in derselben Weise verläuft; hier tstehen jedoch auch Körper, die aufser Basis beide Säuren thalten.

Die Natur derselben hängt offenbar von der Menge der auf-iander einwirkenden Stoffe und von der Art der Einwirkung ab:

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Phosphat entsteht in ster Linie, gleichgültig ob die Konzentration der Lösung von ifang an in der Kälte oder nach vorangegangenem Erwärmen erfolgt,

ungleichen Löslichkeit von KVO_3 und KH_2PO_4 müfsten sich Phosphorsäure und Vanadinsäure anders verhalten, als in den ursprünglich zusammengebrachten Materialien, was nicht der Fall ist.

Die gelbe Masse scheint also eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung

$$2K_2O,\ P_2O_5,\ V_2O_5$$

zu sein, was theoretisch nicht ohne Interesse wäre, da sie sich den früher beschriebenen Verbindungen

$$K_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 + H_2O = O{=}P\begin{cases}OK\\OVO_2\\OH\end{cases}$$

und

$$K_2O,\ 2V_2O_5,\ P_2O_5 = O{=}P\begin{cases}OK\\OVO_2\\OVO_2\end{cases}$$

als

$$2K_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 = O{=}P\begin{cases}OK\\OK\\OVO_2\end{cases}$$

anschliefsen würde.

C Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 2 Mol. KVO_3.

a. In der Kälte.

Hierbei entsteht fast nur saures Vanadat, Spuren von Purpureosalz, kein Luteosalz und eine weifse Krystallmasse

$$5K_2O,\ 4V_2O_5,\ P_2O_5,$$

die sich wieder mit Wasser rotfärbt und betrachtet werden kann als Gemenge oder isomorphe Mischung von $4KVO_3$ und KH_2PO_4. In der stark alkalischen Mutterlauge hinterbleibt ein Gemenge von neutralem Vanadat und dreibasischem Phosphat.

b. Die Komponenten miteinander erwärmt und dann zur Krystallisation gestellt.

Beim Erwärmen verschwand wiederum die beim Zusammenbringen der Lösungen in der Kälte eintretende Rotfärbung, um beim Erkalten wieder aufzutreten.

Über Schwefelsäure wurde mehrmals ein Gemenge von etwas mehr Purpureosalz als beim vorigen Versuche mit zweifach saurem und dem Fünfdrittel-Vanadat, dann letzteres allein in gröfseren Mengen erhalten. Aus der Mutterlauge sonderten sich wieder weifse Krystallaggregate ab, während der verbleibende Rest derselben K_2HPO_4 und KVO_3 enthielt und keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

entstanden! Die nach der Formel

$$7R_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5 + 26aq$$

zusammengesetzten Verbindungen wurden nun, wie eingangs erwähnt, nicht als Salze einer 7-basischen, nicht isolierbaren komplexen Phosphorvanadinsäure $7H_2O, P_2O_5,\ 12V_2O_5$, sondern als Doppelsalze

$$5R_2O,\ 12V_2O_5 + 2R_2O,\ H_2O,\ P_2O_5 + 25aq:$$

oder $2(R_2HPO_4)$

[$2^2/_5$-Vanadat und einfach saures Phosphat]

betrachtet.

Die Formeln der jetzt erhaltenen Verbindungen würden, wenn es sich hier um Salze komplexer Säuren handelte, wieder die Annahme zweier neuer, verschieden zusammengesetzter, nicht isolierbarer Phosphorvanadinsäuren zur Folge haben, wofür gar keine Stützen vorliegen: Sie lassen sich nun zwar ebenfalls, wie folgt, zerlegen

$$13K_2O,\ 2P_2O_5,\ 22V_2O_5 + 58aq$$
$$= 9K_2O,\ 22V_2O_5 + 4K_2O,\ 2H_2O,\ 2P_2O_5 + 56aq$$
$$= 9K_2O,\ 22V_2O_5 + 4K_2HPO_4 + 56aq$$

und

$$15K_2O,\ 2P_2O_5,\ 25V_2O_5 + 76aq$$
$$= 11K_2O,\ 25V_2O_5 + 4K_2O,\ 2H_2O,\ 2P_2O_5 + 74aq$$
$$= 11K_2O,\ 25V_2O_5 + 4K_2HPO_4 + 74aq,$$

was zu deren Auffassung als Doppelsalze von unbekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure mit Phosphaten führen würde; aber es ist aus mehr als einem Grunde[1] äufserst zweifelhaft, dafs die früher ausgesprochene Ansicht sich auf diese Körper übertragen und überhaupt aufrecht erhalten läfst. —

Es scheint nun allerdings mehr als Zufall zu sein, dafs, wenn man die Teilung der Formeln in dem angegebenen Sinne durchführt, in dem dabei als saures Vanadat auftretenden Teil das Verhältnis von Basis zu Säure sich fast immer genau gleich stellt, denn es ist in

$5R_2O,\ 12V_2O_5$	$R_2O : V_2O_5 = 1 : 2.40,$
$9R_2O,\ 22V_2O_5$	$R_2O : V_2O_5 = 1 : 2.44,$
$11R_2O,\ 25V_2O_5$	$R_2O : V_2O_5 = 1 : 2.28$

was zu der Auffassung führen kann, dafs man es in den Purpureoverbindungen mit isomorphen Mischungen von Fünfzwölftel-Vanadaten und einfach sauren Phosphaten zu thun habe, aber es ergeben sich

---

[1] Hervorgehoben sei nur, dafs ja auch die Natur der sauren Vanadate an sich noch rätselhaft erscheint, und dafs der unsichere Begriff von Molekülverbindungen möglichst bei der Erklärung zu vermeiden ist.

noch einfachere Beziehungen, wenn man von der Annahme ausge dafs in ihnen lediglich saure Vanadate vorliegen, in denen ein T der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten wird:

Dann stellen sich die Körper dar als

$$7R_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5 = 7R_2O,\ 13(P,V)_2O_5 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 12$$
$$13R_2O,\ 2P_2O_5,\ 22V_2O_5 = 13R_2O,\ 24(P,V)_2O_5 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 11$$
$$15R_2O,\ 2P_2O_5,\ 25V_2O_5 = 15R_2O,\ 27(P,V)_2O_5 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 12.5$$

und deren nahe Beziehung zu einander kommt wieder zum A druck, wenn man das Verhältnis von Basis zu X_2O_5 berechnet, de es ist in

$$7R_2O,\ 13X_2O_5 \quad R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.86 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 12$$
$$13R_2O,\ 24X_2O_5 \quad R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.83 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 11$$
$$15R_2O,\ 27X_2O_5 \quad R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.80 \quad P_2O_5 . V_2O_5 = 1 : 12.5$$

Die sämtlichen Verbindungen entsprechen dann sehr na $^9/_5$-Vanadaten, und deren Auffassung als isomorphe Mischung w noch dadurch unterstützt, dafs bisweilen der Vanadinsäuregeh konstant wechselt und die Krystalllamellen unter dem Mikrosk verschiedene Farbenabstufungen zeigen.

Auch in den natürlich vorkommenden Vanadaten ist stets, ' in den hier vorliegenden Verbindungen, sehr wenig Phosphorpe oxyd auf viel Vanadinsäure vorhanden: So verhält sich im Eusyncl $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 0.44 : 1.6 : 26.5$, also $(As, P)_2O_5 : V_2$ $= 2.04 : 26.5 = 1 : 13$; im Vanadinit[2] ist $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 :$ im Cuprodescloizit[3] $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1 : 100$.

Bei der rätselhaften Natur der sauren Vanadate — nur v Fock rührt[4] ein Versuch her, dieselben unter Hereinziehung d Wassers in die Formel als isomorphe Mischungen normaler Vanad mit freier Säure zu erklären — und bei dem hohen Molekulargewi der betreffenden Körper, welches zur Folge hat, dafs kleine Di renzen in den Analysenergebnissen zu grofsen Unterschieden in d Formeln führen, erscheint es zur Zeit wohl nicht statthaft, aus d wenigen erhaltenen Resultaten allgemeine, allerdings ziemlich na liegende Schlufsfolgerungen zu ziehen, aber es war zu versuch ob es nicht gelänge, Purpureoverbindungen darzustellen, die s von bekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure, in denen ein T der letzteren durch Phosphorsäure vertreten erscheint, ableiten.

---

[1] Rammelsberg, *Mineralchemie* **290**. — [2] Ibid. **292**.
[3] Rammelsberg, *Ber. Berl. Akad.* 1883. **1215**.
[4] *Zeitschr. f. Kryst. etc.* **17**, 1.

entstanden! Die nach der Formel

$$7R_2O, P_2O_5, 12V_2O_5 + 26aq$$

zusammengesetzten Verbindungen wurden nun, wie eingangs erwähnt, nicht als Salze einer 7-basischen, nicht isolierbaren komplexen Phosphorvanadinsäure $7H_2O, P_2O_5, 12V_2O_5$, sondern als Doppelsalze

$$5R_2O, 12V_2O_5 + 2R_2O, H_2O, P_2O_5 + 25aq:$$
oder $2(R_2HPO_4)$
[$2^2/_5$-Vanadat und einfach saures Phosphat]

betrachtet.

Die Formeln der jetzt erhaltenen Verbindungen würden, wenn es sich hier um Salze komplexer Säuren handelte, wieder die Annahme zweier neuer, verschieden zusammengesetzter, nicht isolierbarer Phosphorvanadinsäuren zur Folge haben, wofür gar keine Stützen vorliegen: Sie lassen sich nun zwar ebenfalls, wie folgt, zerlegen

$$13K_2O, 2P_2O_5, 22V_2O_5 + 58aq$$
$$= 9K_2O, 22V_2O_5 + 4K_2O, 2H_2O, 2P_2O_5 + 56aq$$
$$= 9K_2O, 22V_2O_5 + 4K_2HPO_4 + 56aq$$
und
$$15K_2O, 2P_2O_5, 25V_2O_5 + 76aq$$
$$= 11K_2O, 25V_2O_5 + 4K_2O, 2H_2O, 2P_2O_5 + 74aq$$
$$= 11K_2O, 25V_2O_5 + 4K_2HPO_4 + 74aq,$$

was zu deren Auffassung als Doppelsalze von unbekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure mit Phosphaten führen würde; aber es ist aus mehr als einem Grunde[1] äufserst zweifelhaft, dafs die früher ausgesprochene Ansicht sich auf diese Körper übertragen und überhaupt aufrecht erhalten läfst. —

Es scheint nun allerdings mehr als Zufall zu sein, dafs, wenn man die Teilung der Formeln in dem angegebenen Sinne durchführt, in dem dabei als saures Vanadat auftretenden Teil das Verhältnis von Basis zu Säure sich fast immer genau gleich stellt, denn es ist in

$$5R_2O, 12V_2O_5 \quad R_2O : V_2O_5 = 1 : 2.40,$$
$$9R_2O, 22V_2O_5 \quad R_2O : V_2O_5 = 1 : 2.44,$$
$$11R_2O, 25V_2O_5 \quad R_2O : V_2O_5 = 1 : 2.28$$

was zu der Auffassung führen kann, dafs man es in den Purpureoverbindungen mit isomorphen Mischungen von Fünfzwölftel-Vanadaten und einfach sauren Phosphaten zu thun habe, aber es ergeben sich

---

[1] Hervorgehoben sei nur, dafs ja auch die Natur der sauren Vanadate an sich noch rätselhaft erscheint, und dafs der unsichere Begriff von Molekülverbindungen möglichst bei der Erklärung zu vermeiden ist.

noch einfachere Beziehungen, wenn man von der Annahme ausgeht, dafs in ihnen lediglich saure Vanadate vorliegen, in denen ein Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten wird:

Dann stellen sich die Körper dar als

$$7R_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5 = 7R_2O,\ 13(P,V)_2O_5 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 12$$
$$13R_2O,\ 2P_2O_5,\ 22V_2O_5 = 13R_2O,\ 24(P,V)_2O_5 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 11$$
$$15R_2O,\ 2P_2O_5,\ 25V_2O_5 = 15R_2O,\ 27(P,V)_2O_5 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 12.5$$

und deren nahe Beziehung zu einander kommt wieder zum Ausdruck, wenn man das Verhältnis von Basis zu X_2O_5 berechnet, denn es ist in

$$7R_2O,\ 13X_2O_5 \quad R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.86 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 12$$
$$13R_2O,\ 24X_2O_5 \quad R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.83 \quad P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 11$$
$$15R_2O,\ 27X_2O_5 \quad R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.80 \quad P_2O_5 . V_2O_5 = 1 : 12.5$$

Die sämtlichen Verbindungen entsprechen dann sehr nahe $^9/_5$-Vanadaten, und deren Auffassung als isomorphe Mischung wird noch dadurch unterstützt, dafs bisweilen der Vanadinsäuregehalt konstant wechselt und die Krystalllamellen unter dem Mikroskop verschiedene Farbenabstufungen zeigen.

Auch in den natürlich vorkommenden Vanadaten ist stets, wie in den hier vorliegenden Verbindungen, sehr wenig Phosphorpentoxyd auf viel Vanadinsäure vorhanden: So verhält sich im Eusynchit[1] $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 0.44 : 1.6 : 26.5$, also $(As, P)_2O_5 : V_2O_5 = 2.04 : 26.5 = 1 : 13$; im Vanadinit[2] ist $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 15$, im Cuprodescloizit[3] $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1 : 100$.

Bei der rätselhaften Natur der sauren Vanadate — nur von Fock rührt[4] ein Versuch her, dieselben unter Hereinziehung des Wassers in die Formel als isomorphe Mischungen normaler Vanadate mit freier Säure zu erklären — und bei dem hohen Molekulargewicht der betreffenden Körper, welches zur Folge hat, dafs kleine Differenzen in den Analysenergebnissen zu grofsen Unterschieden in den Formeln führen, erscheint es zur Zeit wohl nicht statthaft, aus den wenigen erhaltenen Resultaten allgemeine, allerdings ziemlich naheliegende Schlufsfolgerungen zu ziehen, aber es war zu versuchen, ob es nicht gelänge, Purpureoverbindungen darzustellen, die sich von bekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure, in denen ein Teil der letzteren durch Phosphorsäure vertreten erscheint, ableiten.

---

[1] Rammelsberg, *Mineralchemie* **290**. — [2] Ibid. **292**.
[3] Rammelsberg, *Ber. Berl. Akad.* 1883. **1215**.
[4] *Zeitschr. f. Kryst. etc.* **17**, 1.

Das erhebliche Plus der Analyse ist durch die Anwesenheit on Salpetersäure zu erklären.[1] Dieselbe bedingt einmal bei der Bestimmung der Vanadinsäure durch Destillation, infolge von Chlorntwickelung, dafs der Gehalt an Vanadinsäure zu hoch gefunden ird, sodann bei der Wasserbestimmung, infolge möglicher Verüchtigung, gleichfalls ein zu hohes Resultat.

Es wurde ferner gefunden in

Fraktion II: 71.04, 67.60, 72.69, 76.35, 73.92, 75.20 % V_2O_5,
„ III: 65.42, 67.93, 68.82, 69.03 % V_2O_5,[2]

Resultate, die erkennen lassen, dafs auch hier keine einheitlichen erbindungen vorliegen. Es scheint durchaus die Annahme gerechtertigt, dafs die Salpetersäure nicht nur accessorisch vorhanden ist: ei der Stellung von N_2O_5, V_2O_5 und P_2O_5 im periodischen System önnen hier möglicherweise Mischungen von Salzen derselben voregen, deren Aufklärung, wenn überhaupt möglich, mit nicht zu nterschätzenden Schwierigkeiten verbunden sein wird.

III. Umkrystallisationsversuch bisher erhaltener Purpureoverbindungen.

Demnächst wurde versucht, durch Umkrystallisieren sämtlicher den Versuchen erhaltenen Purpureoverbindungen zu einem einheitchen Produkt zu gelangen. Es wurde eine siedend heifse, gesättigte ösung derselben hergestellt, von dem nicht gelösten Teil schnell filtriert und beim Erkalten der Mutterlauge wurden zwei Anschüsse halten; die Analyse erwies deren Identität.

Anschufs I.

Es gaben:

					Mittel
0.7413 g	Substanz	0.2391 g	K_2SO_4	= 17.42 % K_2O	17.40
0.3391 g	„	0.1092 g	„	= 17.39 % „	
0.8857 g	„	0.0489 g	$Mg_2P_2O_7$	= 3.53 % P_2O_5	3.59
1.3149 g	„	0.0753 g	„	= 3.66 % „	
0.3160 g	„	0.0602 g	Glühverlust	= 19.05 % H_2O	19.01
0.3124 g	„	0.0592 g	„	= 18.95 % „	
0.1376 g	„	0.0262 g	„	= 19.04 % „	

[1] Ihre Gegenwart wurde erkannt durch Ausfällen der wässerigen Lösung Barythydrat, Abfiltrieren des gefällten phosphorsauren und vanadinsauren ryts, Abscheidung des überschüssigen Baryums im Filtrat durch Kohlensäure 1 Prüfung des Filtrats vom Baryumkarbonat mit Diphenylamin oder Eisenrdulsalz. Eine direkte Prüfung auf Salpetersäure mit den genannten Reagentien nicht durchführbar, weil auch Vanadinsäure mit Diphenylamin reagiert und ienoxydulsalze von ihr oxydiert werden.

[2] Die Salpetersäure als Vanadinsäure mit berechnet.

Es brauchten

0.2964 g Substanz	35.91 ccm Thiosulfat	= 59.93 % V_2O_5	} 59.95	
0 2285 g „	27.70 ccm „	= 59.96 % „		
	(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5).		99.95.	

Anschufs II.

Es verbrauchten

0.2476 g Substanz	30.10 ccm Thiosulfat	= 60.14 % V_2O_5
0.3841 g „	46.71 ccm „	= 60.16 % „

(1 ccm = 0.0049 g V_2O_5).

Hieraus berechnet sich für

$22K_2O, 39V_2O_5, 3P_2O_5 + 125$ aq:

		Berechnet	Gefunden	Differen:
$22K_2O$	2068	17.44	17.40	0.04
$39V_2O_5$	7113.6	59.99	59.95	0.04
$3P_2O_5$	426	3.59	3.59	0.00
$125H_2O$	2250	18.97	19.01	0.04.

Hier verhält sich $K_2O : X_2O_5 = 1 : 1.9$, also sehr annähe sowohl wie 1 : 1.8, gleich den vorigen Versuchen, als auch wie 1 gleich dem bekannten Divanadat, und $V_2O_5 : P_2O_5 = 1 : 13$.

IV. Darstellung von Purpureosalz durch Einwirkung ᐟ Kaliumphosphat auf saures Vanadat.

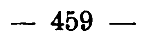
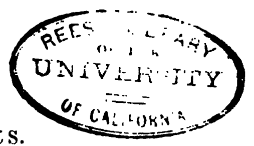
Die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Purpuı verbindungen, deren Formel, wie gezeigt, so zerlegt werden kon dafs ein Teil fast genau einem Neunfünftel-Vanadat entspricht, wa derartig entstanden, dafs dem angewendeten normalen Vanadat du das saure Phosphat zunächst Basis entzogen wurde, also etwa $9(R_2O, V_2O_5) - 4R_2O$: $5R_2O, 9V_2O_5$ entstand.

Eine bessere Ausbeute derartiger Körper mufste erhalten werc wenn man von Anfang an das Phospat auf ein saures Vanadat wir liefs. Hierzu wurde das nach Radaus Angaben hergestellte fi drittelvanadinsaure Kalium angewendet, welches sich gemäfs Gleichung

$$9(3R_2O, 5V_2O_5) - 2R_2O = 5(5R_2O, 9V_2O_5)$$

verwandeln mufste.

Die kaltgesättigte Lösung von ca. 30 g Vanadat wurde etwa 5 g KH_2PO_4 einige Minuten lang gekocht, wobei sie ː schwarzrot färbte. Nach allmählichem Abkühlen wurde jedoch eine kleine Menge gut krystallisierten, reinen Purpureosalzes erhal darauf nur durch Luteosalz verunreinigte Produkte.

Analyse des I. Produkts.

Es gaben:

0.3485 g Substanz	0.1226 g K_2SO_4	=	19.02%	K_2O
0.1090 g „	0.0144 g Glühverlust	=	13.21%	H_2O

Es verbrauchten:

0.1821 g Substanz	23.35 ccm Thiosulfat	=	64.11%	V_2O_5
(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5)				
	P_2O_5 als Differenz	=	3.66%	P_2O_5
			100.00	

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung

$$16\,K_2O,\ 27\,V_2O_5,\ 2\,P_2O_5 + 57\ aq.$$

		Berechnet	Gefunden
16 K_2O	1504	19.43	19.02
27 V_2O_5	4924.8	63.64	64.11
2 P_2O_5	284	3.67	3.66
57 H_2O	1026	13.26	13.21

also $R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.81$ ($P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 13.5$).

Bei einem zweiten Versuch wurde ganz ebenso gearbeitet, nur die ganze Operation auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen und soweit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen der Lösung gleich krystallinisch erstarrte.

Es wurden zwei Anschüsse erhalten.

I. Anschufs.

Es gaben:

0.3557 g Substanz	0.1127 g K_2SO_4	=	17.12%	K_2O	17.12
0.6853 g „	0.0466 g $Mg_2P_2O_7$	=	4.35%	P_2O_5	4.35
0.2374 g „	0.0438 g Glühverlust	=	18.45%	H_2O	18.22
0.2212 g „	0.0398 g „	=	17.99%	„	

Es verbrauchten:

0.1971 g Substanz	26.21 ccm Thiosulfat	=	60.41%	V_2O_5	60.52
0.1731 g „	23.07 ccm „	=	60.54%	„	
0.0995 g „	13.30 ccm „	=	60.69%	„	
0.0883 g „	11.76 ccm „	=	60.46%	„	
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5)					100.21

Es verhalten sich.

$$K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O$$
$$= 1.820 : 3.310 : 0.306 : 10.130 \text{ oder}$$
$$5.95 : 10.82 : 1 : 33.10.$$

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$$6\,K_2O,\ 11\,V_2O_5,\ P_2O_5 + 33\ aq.$$

	Berechnet	Gefunden	Differenz
$6\,K_2O$	17.06	17.12	0.06
$11\,V_2O_5$	60.68	60.52	0.16
P_2O_5	4.29	4.35	0.06
$33\,H_2O$	17.96	18.22	0.26

II. Anschufs.

Es gaben:

0.6021 g Substanz	0.1938 g K_2SO_4	=		17.38% K_2O
0.6021 g „	0.0344 g $Mg_2P_2O_7$	=		3.65% P_2O_5
0.1975 g „	0.0348 g Glühverlust	=		17.62% H_2O

Es verbrauchten:

0.1690 g Substanz	22.88 ccm Thiosulfat	= 61.46	} 61.39% V_2O_5
0.1779 g „	24.03 ccm „	= 61.32	
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5)			100.04

Es verhalten sich also:

$$K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O$$
$$= 1.85 : 3.37 : 0.257 : 9.79 \text{ oder}$$
$$7.10 : 13.11 : 1 : 38.09.$$

Berechnet für:

$$7\,K_2O,\ 13\,V_2O_5,\ P_2O_5 + 38\ aq.$$

		Berechnet	Gefunden	Differenz
$7\,K_2O$	658	17.07	17.38	0.31
$11\,V_2O_5$	2006.4	61 51	61.39	0.12
P_2O_5	142	3.68	3.65	0.03
38 aq	684	17.74	17.62	0.12

Hiermit war nun in der That das gesteckte Ziel erreicht:
Es ist in Anschufs I:

$$K_2O : X_2O_5 = 6 : 12 = 1 : 2 \text{ und } P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 11,$$

in Anschufs II:

$$K_2O : X_2O_5 = 7 : 14 = 1 : 2 \text{ und } P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 13.$$

Es stellt sich also dar:

Anschufs I als:

$$11\,(K_2O,\ 2\,V_2O_5) + K_2O,\ 2\,P_2O_5,$$

und Anschufs II als:

$$13\,(K_2O,\ 2\,V_2O_5) + K_2O,\ 2\,P_2O_5,$$

d. h. beide als das bekannte Divanadat des Kaliums, in dem e Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten i
Es ist somit in der That möglich, Purpureoverbindungen zu e halten, die, nicht wie die früher beschriebenen, als unbekannte, sonde

bekannte Sättigungsstufe der Vanadinsäure erscheinen, in der ein il derselben isomorph durch Phosphorpentoxyd vertreten wird.

Sie leiten sich von einem Divanadat des Kaliums ab, und ebenso ınte man nun auch die Luteoverbindung K_2O, V_2O_5, P_2O_5 als anadat betrachten, in dem genau die Hälfte der Vanadinsäure ch dasselbe ersetzt ist, also als Mittelglied in der Reihe K_2O, $,P)_2O_5$ zwischen noch nicht dargestellten sehr vanadinsäurearmen den beschriebenen vanadinsäurereichen Verbindungen, den pureokörpern!

Gegen diese Annahme spricht aber die bei dieser — und auch der analogen Arsenverbindung — stets beobachtete Konstanz Verhältnisses $V_2O_5 : P_2O_5$.

Wohl ist es möglich, dafs trotz dessen in den Luteoverbindungen per $R_2O, 2(V, P)_2O_5$ zu erblicken sind! Die Verhältnisse würden n — worauf mich Herr Prof. Arzruni freundlichst aufmerksam hte — genau so liegen, wie in zwei anderen bekannten Fällen:

Ca und Ba vertreten sich meist isomorph: Als Karbonate ern sie den Alstonit, in welchem sie in wechselnden Mengen reten; daneben bilden sie aber auch den Barytocalcit von der stanten Zusammensetzung $CaBa(CO_3)_2$.[1] Des weiteren hat K. von ier geschildert, dafs Salze von Kupfer- und Zinksulfat von stanter Zusammensetzung existieren, obgleich auch Mischungen beiden Vitriolen (mit 7 Mol. H_2O) mit Leichtigkeit zu Stande ımen. —

Andererseits kann man sich vielleicht vorstellen, dafs zu einer norphen Vertretung ein gewisses Übermafs des einen Säureydrids gehört: Überwiegt die Menge der Vanadinsäure, so kann geringe Menge Phosphorsäure — ganz ebenso wie in den ürlichen Vanadaten — in isomorpher Vertretung in die Verbing eingehen. Ist dies nicht der Fall, so fungiert die Vanadinre der Phosphorsäure gegenüber als Basis. Es entstehen die eoverbindungen, in denen der chemische Gegensatz beider Säureydride zum Ausdruck kommt. —

Weitere in Angriff genommene Untersuchungen, die sich auch der krystallographischen Seite der Sache beschäftigen sollen, den vielleicht zur Aufklärung der hier berührten Fragen beigen. Es steht vor allen Dingen zu hoffen, dafs die in Angriff

---

[1] Weitere Beispiele aus der Ca-, Sr-, Ba-, Pb-Gruppe s. Arzruni, „*Phys. mie der Krystalle*" S. 328.

genommene, leichter durchzuführende Untersuchung der Amm verbindungen zu definitiven Ergebnissen führen wird.

B. Weifse Verbindungen.

Beim Zusammenbringen von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. K\ bildeten sich neben anderen Produkten, welche ihre Entstehung basisentziehenden Wirkung des sauren Phosphats verdanken, we krystallinische Massen:

$$18KVO_3 + 2K_2HPO_4 + 16KH_2PO_4,$$
$$4KVO_3 + 4K_2HPO_4 + 10KH_2PO_4 \text{ und}$$
$$14KVO_3 + 10K_2HPO_4 + 10KH_2PO_4;$$

bei Anwendung von 1 Mol. KH_2PO_4 und 2 Mol. KVO_3 ebe gefärbte:

$$4KVO_3 + KH_2PO_4 \text{ und}$$
$$17KVO_3 + 2K_2HPO_4 + 4KH_2PO_4,$$

welche zum Teil, wie bereits im experimentellen Teile angegeb als durch K_2HPO_4 verunreinigte Gemenge oder isomorphe Mischun von KVO_3 mit KH_2PO_4 betrachtet werden können.

Behandelt man dieselben mit Salzsäuregas, so färben sie s gleichmäfsig gelb bis gelbbraun (mit steigendem Vanadinsäuregel nimmt die Färbung an Intensität zu). Das verunreinigende K_2HI scheint also von den Krystalllamellen eingeschlossen zu sein, u die Annahme, dafs in der That keine Gemenge vorlieg scheint nicht unberechtigt.

Fafst man deren Entstehung ins Auge, so fällt auf, d aus Lösungen, welche KH_2PO_4 und KVO_3 enthalten, einmal gefär Umsetzungsprodukte beider entstehen, aus den verbleibenden Mutt laugen dann jedoch weifse, ev. isomorphe Mischungen der unveränder Ausgangsprodukte, welcher scheinbare Widerspruch jedoch du folgende Betrachtung sofort erklärt wird:

In dem Mafse, als bei der Einwirkung von KH_2PO_4 auf KV die Umsetzung unter Bildung sauren Vanadats fortschreitet, wäc die Menge von K_2HPO_4, eines Körpers, der bekanntlich schw krystallisiert zu erhalten ist. Sobald nun ein gewisser Gleichgewich zustand in der Lösung eingetreten ist, verhindert die Anwesenh des K_2HPO_4 oder, was dasselbe sagen will, das in demselben me als in KH_2PO_4 enthaltene KOH die weitere Bildung sauren Vanada d. h. die Umsetzung der Ausgangsprodukte, und bewirkt, dafs d selben zusammen auskrystallisieren.

Bei Abwesenheit von überschüssiger Basis müssen sich natürl die in den weifsen Körpern enthaltenen einzelnen Bestandtei

Vanadat und Phosphat, wieder umsetzen. Daher lösen sie sich, wie hervorgehoben, mit gelbroter Farbe in Wasser und geben nun beim Eindampfen wieder saure Vanadate, bis nach Bildung der genügenden Menge K_2HPO_4 der Gleichgewichtszustand wieder eingetreten ist und farbloses Salz entsteht.

Läfst man dagegen auf die gefärbte Lösung eines sauren Vanadats K_2HPO_4 einwirken, so verändert sich die Intensität der Färbung, um beim Kochen ganz zu verschwinden und nach dem Erkalten überhaupt nicht mehr aufzutreten.

Hieraus ergiebt sich, dafs, falls KVO_3 und KH_2PO_4 bei Gegenwart überschüssigen Kalis eingedampft werden, überhaupt nur weifse Verbindungen entstehen können.

Der folgende Versuch bestätigt die Richtigkeit obiger Ansichten:

21.35 g KVO_3 und 21.01 g KH_2PO_4 wurden gelöst und die auf dem Wasserbade konzentrierte Lösung mit so viel Kalilauge versetzt, dafs sie auch beim Erkalten farblos blieb, bezw. nur die ganz schwach gelbe Färbung der normalen Vanadate zeigte.

Nach längerem Stehen über Schwefelsäure bildeten sich sehr kleine primatische Krystalle, deren Analyse folgendes Ergebnis hatte.

Es gaben:

1.4279 g	Substanz	0.8899 g	K_2SO_4	=	33.66 % K_2O
1.6488 g	„	0.3221 g	$Mg_2P_2O_7$	=	12.49 % P_2O_5
0.8842 g	„	0.0440 g	Glühverlust	=	4.97 % H_2O.

Es verbrauchten

0.2726 g Substanz 31.05 ccm Thiosulfat = 48.72 % V_2O_5
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5) 99.84

Daraus berechnete sich das Verhältnis:

$$K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O$$
$$= 0.358 : 0.267 : 0.088 : 0.276 \text{ oder}$$
$$4.07 : 3.03 : 1 : 3.13$$
$$\text{oder für } 3(K_2O, V_2O_5) + K_2O, P_2O_5 + 3aq$$

die folgenden Werte:

		Berechnet	Gefunden
$4K_2O$	376	33.59	33.66
$3V_2O_5$	547.2	48.89	48.72
P_2O_5	142	12.69	12.49
$3H_2O$	54	4.82	4.97

Es ist unmöglich, bereits jetzt ein endgültiges Urteil über die Natur dieser Körper abzugeben: Liegen in ihnen isomorphe Mischungen vor, so müfsten die beiden einfach zusammengesetzten Komponenten analoge Konstitution haben, dem Vanadat also, da die

Gegenwart von Metaphosphat ausgeschlossen ist, diejenige $OV_{(OI}^{OI}$ analog dem Phosphat, zukommen.

Ein solches Salz wird von NORBLAD[1] beschrieben. Es verli… allerdings bei 100° schon das Wasser, was aber kein Grund geg… diese Konstitution wäre.[2] Ausgeschlossen ist also eine isomorp… Mischung beider Körper durchaus nicht, nur hätte man dann in d… normalen Vanadaten nicht „Meta"vanadate zu erblicken, sondern, tr… des eingangs nach RAMMELSBERG geschilderten, eigenartigen Verhalte… derselben, sie als Analog a der primären Orthophosphate anzusprech…

Körper von analoger Konstitution sind im stande, isomorp… Mischungen zu geben. Die Analogie der Konstitution ist aber, … zu sagen, ein rein geometrischer bezw. physikalischer Begriff; … bezieht sich auf die gleichartige Lagerung der Atome oder Ato… gruppen im Molekül, hat aber durchaus nicht immer ein gleichartig… chemisches Verhalten zur Voraussetzung.

Sulfate, Selenate, Chromate, Manganate sind zwar isomorph, … haben analoge Konstitution, aber die einzelnen Atome im glei… artig aufgebauten Molekül verhalten sich in ihnen in chemisch… Beziehung gänzlich verschieden! Während Sulfate den Sauerst… fest gebunden halten, geben die anderen genannten mit Leichtigk… 1, 1½ bezw. 2 Atome desselben ab.

Ebenso liegt der Fall bei den Verbindungen KH_2VO_4 u… KH_2PO_4: Bei der ersteren ist das Kaliatom weit weniger f… gebunden; daher setzen sie sich gegenseitig unter Bildung sau… Vanadats um! Verhindert man aber das Eintreten dieser Reakti… durch Zuführung von Basis, so könnten isomorphe Mischungen bei… Körper entstehen, die sich mit Wasser natürlich sofort wieder un… Bildung sauren Vanadats zersetzen müssen.

C. Gelbe Verbindungen.

Es wurde bereits betont, dafs der Körper $2K_2O, V_2O_5, P_2O_5$ …

$$OP_{(OK)_2}^{OVO_2}$$

betrachtet werden kann. Die Gelbfärbung desselben spricht geg… die Auffassung desselben als isomorphe Mischung von neutral… Vanadat und Monophosphat.

Es ensteht aus äquimolekularen Mengen von KH_2PO_4 u… KVO_3 durch direktes Eindampfen in der Siedehitze. Man hat si…

[1] S. GMELIN-KRAUT II, 2, 262.

[2] Man vergl. die Äufserungen BLOMSTRANDS, *Journ. pract. Chem.* **84**, 4…

vorzustellen, dafs hierbei eine vollständige Spaltung des Vanadats in Basis und Säure eintritt und gemäfs der Gleichung

$$OP\begin{matrix}OK\\OH\\OH\end{matrix} + VO_2.OK = OP\begin{matrix}OK\\OK\\O.VO_2\end{matrix} + H_2O$$

seine Bildung zu stande kommt.

Die ferner erhaltene Verbindung

$$3K_2O, 2P_2O_5, 2V_2O_5 + 5aq$$

könnte als Doppelsalz der bekannten Komponenten

$$2K_2O, V_2O_5, P_2O_5 \text{ und } K_2O, H_2O, V_2O_5, P_2O_5 + 4aq$$

also als

$$OP\begin{matrix}(OK)_2\\O.VO_2\end{matrix} + OP\begin{matrix}OK\\OH\\O.VO_2\end{matrix}$$

oder atomistisch,

$$\begin{matrix}KO\\KO\\VO_2.O\end{matrix}\!\!>\!P\!\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}\!P\!<\!\!\begin{matrix}OK\\OH\\O.VO_2\end{matrix}$$

angesehen werden. Sie würde dann vollständig einem von FILHOL und SENDERENS[1] beschriebenen sog. Diphosphat $3Na_2O, 3H_2O, 2P_2O_5$ entsprechen, denn es ist

$$3Na_2O, 3H_2O, 2P_2O_5 = 2Na_2O, H_2O, P_2O_5 + Na_2O, 2H_2O, P_2O_5$$
$$= Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4,$$

welches „Doppelsalz" sich atomistisch, in ähnlicher Weise wie die sauren Sulfate,[2] darstellen würde als:

$$\begin{matrix}NaO\\NaO\\HO\end{matrix}\!\!>\!P\!\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}\!P\!<\!\!\begin{matrix}ONa\\OH\\OH\end{matrix}$$

Der Körper $9K_2O, 5V_2O_5, 5P_2O_5$ ist wahrscheinlich keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge des oben beschriebenen Dikaliumvanadiumphosphats mit Vanadiumphosphat.

Über die Fortsetzung dieses Teiles der Untersuchungen hofte ich in Bälde berichten zu können. Die zum Teil unerwarteten Ergebnisse der im Vorstehenden mitgeteilten Arbeit zeigen, von wie verschiedenartigen Gesichtspunkten aus das Gebiet der sogenannten komplexen anorganischen Verbindungen der Bearbeitung bedarf.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium, Berlin N. November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1893.

[1] *Compt. rend.* **102**, 1391.

[2] Vergl. GRAHAM-OTTO, V. Aufl. **2**, 1, 717.

Gegenwart von Metaphosphat ausgeschlossen ist, diejenige $OV\begin{smallmatrix}OK\\(OH\end{smallmatrix}$ analog dem Phosphat, zukommen.

Ein solches Salz wird von NORBLAD[1] beschrieben. Es verlier allerdings bei 100° schon das Wasser, was aber kein Grund geger diese Konstitution wäre.[2] Ausgeschlossen ist also eine isomorphe Mischung beider Körper durchaus nicht, nur hätte man dann in der normalen Vanadaten nicht „Meta"vanadate zu erblicken, sondern, trotz des eingangs nach RAMMELSBERG geschilderten, eigenartigen Verhaltens derselben, sie als Analoga der primären Orthophosphate anzusprechen

Körper von analoger Konstitution sind im stande, isomorphe Mischungen zu geben. Die Analogie der Konstitution ist aber, so zu sagen, ein rein geometrischer bezw. physikalischer Begriff; sie bezieht sich auf die gleichartige Lagerung der Atome oder Atomgruppen im Molekül, hat aber durchaus nicht immer ein gleichartiges chemisches Verhalten zur Voraussetzung.

Sulfate, Selenate, Chromate, Manganate sind zwar isomorph, sie haben analoge Konstitution, aber die einzelnen Atome im gleichartig aufgebauten Molekül verhalten sich in ihnen in chemische Beziehung gänzlich verschieden! Während Sulfate den Sauerstoff fest gebunden halten, geben die anderen genannten mit Leichtigkeit 1, $1^1/_2$ bezw. 2 Atome desselben ab.

Ebenso liegt der Fall bei den Verbindungen KH_2VO_4 und KH_2PO_4: Bei der ersteren ist das Kaliatom weit weniger fest gebunden; daher setzen sie sich gegenseitig unter Bildung sauren Vanadats um! Verhindert man aber das Eintreten dieser Reaktion durch Zuführung von Basis, so könnten isomorphe Mischungen beider Körper entstehen, die sich mit Wasser natürlich sofort wieder unter Bildung sauren Vanadats zersetzen müssen.

C. Gelbe Verbindungen.

Es wurde bereits betont, dafs der Körper $2K_2O, V_2O_5, P_2O_5$ als

$$OP\begin{smallmatrix}OVO_2\\(OK)_2\end{smallmatrix}$$

betrachtet werden kann. Die Gelbfärbung desselben spricht gegen die Auffassung desselben als isomorphe Mischung von neutralem Vanadat und Monophosphat.

Es ensteht aus äquimolekularen Mengen von KH_2PO_4 und KVO_3 durch direktes Eindampfen in der Siedehitze. Man hat sich

---

[1] S. GMELIN-KRAUT II, 2, 262.

[2] Man vergl. die Äufserungen BLOMSTRANDS, *Journ. pract. Chem.* **34**, 417.

1. von der Dampfspannung des Mediums, womit sie sich in Gleichgewicht gestellt haben,

2. von der Temperatur,

3. von den Modifikationen, die das Kolloid erlitten hat, —

und dafs diese Eigenschaften aufgehoben werden, wenn das Kolloid in krystallinisches Hydrat übergeht (wie z. B. das Beryll-oxyd, das Aluminiumoxyd, das Eisenoxyd), habe ich andernorts entwickelt.[1] Es war mir darum von Interesse, diese Verhältnisse auch beim Kupferoxyd zu untersuchen.[2] Dem Arbeitsfelde der Herren SPRING und LUCION wünsche ich damit keinen Einbruch zu thun.

I. Ältere Angaben.

Das blaue kolloidale Kupferoxyd modifiziert sich sehr leicht unter Wasser bei Anwesenheit von Alkalien und Salzlösungen und verliert sein Wasser gröfstenteils, wenn es unter reinem Wasser erwärmt wird, wobei es eine Farbenreihe von grün, braun, schwarz durchläuft. SCHAFFNER,[3] HARMS[4] und jetzt ausführlicher und genauer SPRING und LUCION, haben nachgewiesen, dafs es beständiger wird (seine blaue Farbe behält), wenn es unter 18° bereitet ist und so rasch wie möglich von der Mutterlauge befreit wird, und dafs auch ein längeres Stehen unter Wasser es beständiger macht.

Das krystallinische Hydrat dagegen ist viel beständiger. Es wird mehrmals erwähnt. BECQUEREL[5] und BÖTTGER[6] haben eine in Nadeln krystallisierende Substanz bekommen. Ihre Bereitungsweisen sind derselben Art. BECQUEREL bereitete es aus basischem, krystallinischem Nitrat (durch Einwirkung von $CaCO_3$ auf Kupfernitratlösung gebildet), welches durch Digerieren mit Kalilösung in das Hydrat übergeht, ohne die Krystallform zu verlieren; die Krystalle behalten dabei ihre Durchsichtigkeit. BÖTTGER bereitete ein basisches krystallinisches Kupfersulfat durch Eintröpfeln von Ammoniak in die siedende

[1] Eine kurze Mitteilung dieser Untersuchung erschien im *Sitzungsber. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam*, 28. Januar 1893.

[2] Kolloidales SiO_2, MnO_2, SnO_2. — *Ber.* [1880] **13**, 1467. — Über die Kolloide und ihren Wassergehalt. Die Kolloide von SiO_2, AlO_2, SnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3. *Rec. Ch. des Pays-Bas* [1888] **7**, 1—119. — Die Kieselsäure. *Sitzungsber. d. kgl. Akad. d. Wissensch.* Amsterdam 1892. S. 67. — Das kolloidale wasserhaltige Eisenoxyd und das krystallinische Hydrat. *Journ. pr. Chem.* [1892] **46**, 497.

[3] *Ann. Chem. Pharm.* **51**, 168. — [4] *Arch. de Pharm.* [2] **89**, 35.

[5] *Compt. rend.* [1852] **34**, 573. — [6] *Jahresb.* [1858] 198.

Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxyds.

Von

J. M. van Bemmelen.

Mit zwei Figuren im Text.

Spring und Lucion[1] haben neuerdings einige sehr wichtige Beobachtungen veröffentlicht über die Entwässerung des blauen gallertartigen Kupferoxyds (durch ein Alkali aus einer Lösung von $CuSO_4$ gefällt) unter dem Einflusse verdünnter Salzlösungen.

Sie machen dabei keine Mitteilung über einen Unterschied zwischen dem kolloidalen und dem krystallinischen Hydrat und legen also keinen Nachdruck darauf, dafs sie mit einer Substanz im kolloidalen Zustande zu thun hätten, deren Wassergehalt zu einem grofsen Teil einen anderen Charakter als Hydratwasser hat. Sie finden die Zusammensetzung, wenn der Stoff sehr rasch von der Mutterlauge befreit und dann über Schwefelsäure getrocknet ist, der Formel $CuO.H_2O$ entsprechend. Aus der Geschwindigkeit der Dehydratation, die unter dem Einflusse der Wärme oder von Salzlösungen bei 30° und 45° stattfindet, leiten sie ab, dafs der Stoff, wie er frisch aus der Lösung abgeschieden ist, die Zusammensetzung $CuO.2H_2O$ besitzen mufs und also als eine gewöhnliche chemische Verbindung zwischen 1 Mol. CuO und 2 Mol. H_2O zu betrachten ist. Durch Stehen unter reinem Wasser sollte diese bald übergehen in $CuO.H_2O$ und beständiger werden.

Nach meiner Ansicht ist dagegen zu erwarten, 1. dafs das frisch gefällte kolloidale Kupferoxyd (das Hydrogel) eine grofse Menge Wasser absorbiert hält, wie ich das für die Kieselsäure und andere Oxyde im kolloidalen Zustande gezeigt habe, welches Wasser kein chemisch gebundenes Hydratwasser ist, sondern Imbibitions- und Absorptionswasser; 2. dafs es beim Stehen unter Wasser und beim Trocknen allmähliche Modifikationen erleidet; 3. dafs diese kolloidale Substanz sich in seinem Verhalten von dem krystallinischen Hydrat unterscheidet.

Dafs der Wassergehalt von Oxyden oder Oxydhydraten im kolloidalen Zustande (Hydrogels von Graham) abhängig ist:

---

[1] *Diese Zeitschr.* [1892] 2, 195.

diese Weise gelang es, eine Menge von 1.5 g (als $CuO.H_2O$ berechnet) innerhalb einer Stunde rein zu waschen. Sie wurde dann zwischen porösen Platten ein bis zwei Stunden gepreſst, wonach sie noch etwa 20 H_2O enthielt, und in Untersuchung genommen. Die Temperatur wurde bei der Bereitung unter 15° gehalten.

Dieses Präparat blieb rein blau, auch wenn es unter Wasser einige Tage verblieb, bei der Temperatur des Zimmers im Dunkeln oder im Taglichte (*a* in Tabelle I). Es enthielt nur eine Spur SO_3, hatte jedoch etwas Kohlensäure angezogen. Es wurde sowohl dieses Präparat analysiert, wie auch ein dunkelblaues (*b*) und Präparate (c,d,e) die schon mehr oder weniger ihre Farbe geändert hatten, weil das Auswaschen zu lange gedauert hatte.

Tabelle I.

	Farbe des Hydrogels vor dem Trockenwerden	Farbe nach dem Trockenwerden	Zusammensetzung Schwefelsäure — trocken bei ± 15°. In Molekülen				Wassergehalt nach Erhitzung im trockenen und kohlensäurefreien Luftstrome (Mol. H_2O)	
			CuO	H_2O	CO_2	SO_3	bei 75° Mol. H_2O	bei 100° Mol. H_2O
a.	himmelblau	blau	1	1.09	0.12	0.007	—	0.91 (grün)
b.	dunkelblau	blaugrün	1	1.01	0.11	0.03	0,9	0.86 (grün)
c.	grün	dunkler	1	1.05	0.13	0.007	0,96	0.91
d.	schmutzig grün	dunkler	1	1.08	0.13	0.023	—	0.9
e.	dunkelgrün	dunkler	1	1.02	0.10	0.033	—	0.83

Bei 15°, und wenn die Konzentration der Gasphase über der Substanz Null ist (Dampfspannung = 0), hat die Substanz eine Zusammensetzung, die der Formel $CuO.H_2O$ annähernd entspricht. Man bedenke dabei, daſs die starke Hygroskopizität und der Kohlensäuregehalt eine Unsicherheit von einigen Hundertel eines Moleküls H_2O in der Analyse hervorbringt.[1]

Die Farbenänderung von b, c, d, e hat noch keinen bedeutenden Einfluſs gehabt auf die Zusammensetzung, welche die Substanz bei 15° im trockenen Raume erhält. Die blaue Substanz a wurde erst grün bei Erwärmung auf 100°. Unter 100° fingen schon alle an, sich zu zersetzen. Die Substanz, die durch zweitägiges Stehen bei ± 15° unter der Mutterlauge schwarz geworden war, hatte viel Wasser verloren; ihre Zusammensetzung fand ich . . .

bei 15° schwefelsäuretrocken . . . . . . $CuO.0{,}3\ H_2O$

bei 100° „ . . . . . . $CuO.0{,}25\ H_2O$

[1] $CuO.H_2O$ enthält 18.44% H_2O. 1/10 Mol. Wasser mehr entspricht 19.92% H_2O. Bei den Berechnungen ist das Atomgewicht des Kupfers von Richards zu Grunde gelegt.

Sie hat also nach zwei Tagen ungefähr dieselbe Zusammensetzung erhalten, wie durch die Erhitzung bei 100° unter reinem Wasser, wofür früher 0.3 bis 0.2 H_2O gefunden wurde. Es ist eigentümlich, dafs diese Substanz noch im höchst fein verteilten Zustande vorkommt, denn nach dem Auswaschen bleibt sie im Wasser suspendiert.

Die blaue, frisch gefällte Substanz ist eine dicke Gallerte, ein Hydrogel, das viel Wasser absorbiert hält. Nach ihrer Bereitung (siehe S. 468), als a noch etwa ± 20 Mol. H_2O enthielt, wurde sie eine kurze Zeit in einer kohlensäurefreien Atmosphäre zum Trocknen hingestellt, bis ihr Wassergehalt auf ± 12 Mol. H_2O gesunken war, und dann aufeinander folgend über Schwefelsäuren mit zunehmender Konzentration gestellt, bis sie jedesmal damit ins Gleichgewicht gekommen war, d. h. bis die Gewichtsabnahme in 24 Stunden verschwindend klein wurde. Die Konzentrationen der Gasphase entsprechen dann den Dampfspannungen der verdünnten Schwefelsäure, die in der Tabelle II angegeben und den Bestimmungen von REGNAULT entnommen sind.[1] Die Konzentrationen der festen Phase (= der Wassergehalt des Kolloids) wurden aus der Analyse der Substanz abgeleitet, nachdem sie mit konzentrierter Schwefelsäure sich ins Gleichgewicht gestellt hatte.

Tabelle II.

Initiale Zusammensetzung		± $20H_2O$		7.4 H_2O	$3H_2O$	4.8 H_2O	$5H_2O$
Stärke der Schwefelsäure		Wassergehalt in Molek. H_2O.					
Mol. H_2O auf 1 Molek. H_2SO_4	Dampfspannung dieser Schwefelsäure auf 15° — mm Quecksilb.	a Blau bleibt Blau		b Dunkelblau wird Blaugrün	c Grün	d schmutzig Grün	e dunkel schmutzig Grün
74	± 12.28	± 7	± 4	—	—	—	—
36	± 11.65	± 5.5	± 3.6	—	—	—	—
17	10.674	3.3	1.9	2.8	—	—	2.7^5
11	8.995	1.8	1.5	1.7	—	1.7^5	—
7	6.194	1.3^3	1.3	1.2^7	1.2^5	1.3^5	1.3^5
4	2.674	1.2^2	1.2^2	—	—	1.2^5	1.2^3
0.25	0.0	1.0^9	1.0^9	1.0	1.0^5	1.1	1.0^2

[1] Die Dampfspannung für Schwefelsäure mit 36 und mit 74 Mol. H_2O habe ich durch Extrapolieren berechnet.

diese Weise gelang es, eine Menge von 1.5 g (als $CuO.H_2O$ berechnet) innerhalb einer Stunde rein zu waschen. Sie wurde dann zwischen porösen Platten ein bis zwei Stunden geprefst, wonach sie noch etwa 20 H_2O enthielt, und in Untersuchung genommen. Die Temperatur wurde bei der Bereitung unter 15° gehalten.

Dieses Präparat blieb rein blau, auch wenn es unter Wasser einige Tage verblieb, bei der Temperatur des Zimmers im Dunkeln oder im Taglichte (*a* in Tabelle I). Es enthielt nur eine Spur SO_3, hatte jedoch etwas Kohlensäure angezogen. Es wurde sowohl dieses Präparat analysiert, wie auch ein dunkelblaues (*b*) und Präparate (c,d,e) die schon mehr oder weniger ihre Farbe geändert hatten, weil das Auswaschen zu lange gedauert hatte.

Tabelle I.

	Farbe des Hydrogels vor dem Trockenwerden	Farbe nach dem Trockenwerden	Zusammensetzung Schwefelsäure — trocken bei ± 15°. In Molekülen				Wassergehalt nach Erhitzung im trockenen und kohlensäurefreien Luftstrome (Mol. H_2O)	
			CuO	H_2O	CO_2	SO_3	bei 75° Mol. H_2O	bei 100° Mol. H_2O
a.	himmelblau	blau	1	1.09	0.12	0.007	—	0.91 (grün)
b.	dunkelblau	blaugrün	1	1.01	0.11	0.03	0,9	0.86 (grün)
c.	grün	dunkler	1	1.05	0.13	0.007	0,96	0.91
d.	schmutzig grün	dunkler	1	1.08	0 13	0.023	—	0.9
e.	dunkelgrün	dunkler	1	1.02	0.10	0.033	—	0.83

Bei 15°, und wenn die Konzentration der Gasphase über der Substanz Null ist (Dampfspannung = 0), hat die Substanz eine Zusammensetzung, die der Formel $CuO.H_2O$ annähernd entspricht. Man bedenke dabei, dafs die starke Hygroskopizität und der Kohlensäuregehalt eine Unsicherheit von einigen Hundertel eines Moleküls H_2O in der Analyse hervorbringt.[1]

Die Farbenänderung von b, c, d, e hat noch keinen bedeutenden Einflufs gehabt auf die Zusammensetzung, welche die Substanz bei 15° im trockenen Raume erhält. Die blaue Substanz a wurde erst grün bei Erwärmung auf 100°. Unter 100° fingen schon alle an, sich zu zersetzen. Die Substanz, die durch zweitägiges Stehen bei ±15° unter der Mutterlauge schwarz geworden war, hatte viel Wasser verloren; ihre Zusammensetzung fand ich . . .

bei 15° schwefelsäuretrocken . . . . . . $CuO . 0,3\ H_2O$
bei 100° „ . . . . . . $CuO . 0,25\ H_2O$

[1] $CuO.H_2O$ enthält 18.44% H_2O. 1/10 Mol. Wasser mehr entspricht 19.92% H_2O. Bei den Berechnungen ist das Atomgewicht des Kupfers von RICHARDS zu Grunde gelegt.

Es kommt darin kein Sprung vor, der auf das Bestehen ein Hydrats $CuO.2H_2O$ oder $CuO.3H_2O$ hinweist. Aus dem Gange der Er wässerung mufs man also ableiten, dafs alle Teile zugleich in jede Augenblicke dieselbe Menge Wasser verlieren (wie bei Verdampfu von Gasen aus Lösungen oder festen Stoffen, die diese absorbie halten) und nicht, dafs ein fortwährend sich änderndes Gemisch v zwei chemischen Hydraten, z. B. Molekel $CuO.3H_2O$ und Molek $CuO.2H_2O$, später von $CuO.2H_2O$ und $CuO.H_2O$ entsteht. De wäre das der Fall, dann müfste das erste Gemisch, das e vollständig heterogenes Gleichgewichtssystem darstellen wür (2 Stoffe und 3 Phasen)[1], eine konstante Dampfspannung zeige bis wieder alle Molekel $CuO.2H_2O$ verschwunden wären. Bei dies Erscheinungen würde man die Annahme von chemisch Hydraten nur durch die Hypothese retten können, dafs eine Rei davon miteinander eine „feste Lösung" bildete. Damit ist jedo wenig gesagt, denn das absorbierte Wasser kann ja schon in dies Hydrogel als Wasser in „fester Lösung" betrachtet werden.

Wohl ergiebt sich, dafs das Wasser, von $\pm 2H_2O$ an, stärk gebunden ist, weil die Krümmung der Kurve an dieser Stelle b deutend zunimmt und die Kurve dann bis $1H_2O$ eine gering Krümmung besitzt.

Wenn das Hydrogel über Schwefelsäure ungefähr die Zusa mensetzung $CuO.H_2O$ bekommen hat, dann absorbiert es nur ein Teil des Wassers, welchen er vor seiner Entwässerung gebund hielt, wieder zurück; und dieses ist schwächer gebunden, je nac dem mehr absorbiert wird. (Die Kurve Z in Figur 1.) Von $\pm 1H$ bis $\pm 1.4H_2O$ wird das Wasser so stark wie früher (vor der E wässerung) gebunden; danach nimmt die Dampfspannung im Verglei mit A bei demselben Wassergehalte zu. Die übrige Menge Wass von $\pm 2H_2O$ bis $\pm 4H_2O$, ist nur als schwach gebundenes Abso tions- oder Imbibitionswasser zu betrachten. Der Knick in d Kurve Z beweist deutlicher als bei der Kurve A, dafs die Wasser eine andere Bedeutung hat, als das Absorptionswas zwischen ± 1 und $\pm 2H_2O$.

Der Entwässerungsprozefs ist also nur teilweise umkehrbar.

Das Hydrogel hat nach dem Wasserverluste oder besser gesa während es Wasser verlor, sich in seinem Molekularbau modifizie so dafs das Absorptionsvermögen verringert ist.

---

[1] Bakhuis Boozeboom, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) **2**, 471.

Wo die Grenzen liegen zwischen Absorptionswasser, Imbibitionswasser und eingeschlossenem Wasser läfst sich nicht genau angeben. Die Übergänge sind dafür zu stetig. Unter $\pm 1 H_2O$ fängt das chemisch(?) gebundene Wasser an (wenn man den Stoff verfolgt, bei abnehmendem Wassergehalt, also von $> 7 H_2O$ bis $\pm 1 H_2O$), jedoch nicht scharf genug, um eine chemische Verbindung $CuO . H_2O$ scharf zu unterscheiden. Bei einer höheren Temperatur wird die Isotherme einen rascheren Verlauf als bei 15° zeigen. Doch müssen die Entwässerungen der Kolloide bei höheren Temperaturen eingehender studiert werden.

Dieses Verhalten stimmt im allgemeinen mit meinen (mehr ausführlichen) Beobachtungen über das Hydrogel der Kieselsäure überein. In Bezug auf diese Beobachtungen und die daran geknüpften theoretischen Betrachtungen verweise ich auf eine Abhandlung, die in Kürze erscheinen wird.

Die durch Koagulation aus Lösungen abgeschiedenen Kolloide erleiden Modifikationen in ihrem Bau, sei es durch längeres Verweilen unter Wasser (so z. B. auch das Hydrogel von Fe_2O_3, Al_2O_3 u. s. w.), sei es durch Eintrocknen, durch Erwärmen, durch Einwirkung verschiedener Agentien (Säuren, Basen, Salze) und damit ändert sich ihr Absorptionsvermögen, wie ich das für verschiedene Hydrogele früher gezeigt habe. Das Hydrogel des Kupferoxyds, wenn es trocken geworden ist zu $CuO \pm 1 H_2O$, hat an Absorptionsvermögen eingebüfst. Es absorbiert eine Menge Wasser von $\pm$ 1 Mol. H_2O mit abnehmender Stärke und weiter noch mehr Wasser mit noch stärker abnehmender Kraft, bis es im ganzen reichlich 4 Mol. H_2O bei 15° enthält.

III. Das krystallinische Hydrat.

Das krystallinische Hydrat ist viel beständiger als das Kolloid, wie aus den folgenden Versuchen erhellt.

Nach BECQUEREL (A) oder nach BÖTTGER (B) bereitet (siehe S. 467), war es mikrokrystallinisch, ertrug Siedehitze sowohl unter Wasser als bei 100°; die Farbe blieb blau. In einer Kalilösung war es beständig. Es liefs sich leicht auswaschen und vom anhängenden Wasser befreien. Die Analyse ergab mir für die schwefelsäuretrockene Substanz:

Bereitet	I schwefelsäure-trocken, Glühverlust gefunden	II Bei 100° getrocknet	I Der Formel entsprechend	II Der For entsprech
A. Nach BECQUEREL	21.6 %	19.4 %	$CuO.1.23\,H_2O$	$CuO.1.07$
B. Nach BÖTTGER..	20.2 %	19.6 %	$CuO.1.12\,H_2O$	$CuO.1.08$
C. Nach PÉLIGOT ..	20 bis 18.5 %[1]		$CuO.1.1\,H_2O$ bis $CuO.1($	

Für CuO, H_2O wird berechnet: 18.44 % H_2O.
Beide Substanzen waren noch etwas hygroskopisch.

	Aufgenommenes Wasser bei 15°	
Bei einer Wasserdampf-spannung von	Nach BECQUEREL bereitet	Nach BÖTTGE bereitet
9.0 mm	0.3 Molek. H_2O	0.2 Molek. H_2
10.64 „	0.0² „	
± 11.65 „	0.0¹ „	
± 12.2 „	0.0² „	
12.76 „ gesättigter Dampf	0.0⁴ „	
	Summe 0.4 Molek. H_2O.	

Die Verbindung CuO H_2O war also noch nicht ganz rei halten; vielleicht enthielt sie noch etwas amorphe Subs Auf Schwefelsäure (B), oder auf Salpetersäure (A) reagierte sie 1

Das aus siedender Kupfernitratlösung durch Ammoniak ber basische Nitrat (BÖTTGER benutzte Kupfersulfat), war ebenso n krystallinisch und wurde durch Kalilösung in ein blaues Hydra umgesetzt, das unter siedendem Wasser seine blaue I bewahrte.

D. Eine Lösung von Kupfernitrat und Natriumacetat s beim Sieden ein grünes basisches Nitrat ab, das ganz aus n skopischen Krystallen (schiefe, viereckige Platten) bestand, die in verdünntem Kali zum blauen Hydrat umsetzten, welche siedendem Wasser beständig war.

Unter dem Mikroskope amorph aussehende und blaue Hy wurden noch erhalten:

[1] Analysenzahlen von PÉLIGOT.

E. Aus verdünnter $CuSO_4$-Lösung, schwachem Übermafs von NH_3, und verdünntem Kali. Flockiger Niederschlag.

F. Aus verdünnter Lösung von $CuCl_2.NH_4Cl$ und verdünntem Kali. Voluminöser Niederschlag.

G. Aus verdünnter Lösung von $Cu(NO_3)_2$, schwachem Über schufs von NH_3, und verdünntem Kali.

H. Wie G., jedoch ohne Kali; starke Verdünnung. Niederschlag nicht so flockig, wie von E und F.

I. Kupfer mit Ammoniaklösung in der Luft. Die erhaltene Lösung mit viel Wasser verdünnt. Es setzte sich ein schön blauer Niederschlag ab.

Unter siedendem Wasser erhielten sich E. F. unverändert, G. änderte seine Farbe wenig, H. mehr, I. am meisten. Daraus läfst sich ableiten, dafs bei allen diesen Bildungen, wobei das Hydrat sich amorph abscheidet, schon eine Substanz von gröfserer Beständigkeit (als das Hydrogel) erhalten wird, und dafs eben die Wirkung des Kalis auf das basische Salz in Lösung der wichtigste Faktor ist. Denn eben E, F, G sind, wie A, B und D sehr beständig. Das stimmt damit, dafs in vielen Fällen krystallinische Hydrate statt kolloidaler aus einer kalischen Lösung oder Kaliverbindung erhalten sind, wie von BeO,[1] Al_2O_3,[2] Fe_2O_3[3] u. s. w.

Ich erwähne dabei als vorläufige Mitteilung, dafs ich bei der wiederholten Bereitung des kolloïdalen Oxydes einzelne Male beobachtet habe, wenn die ausgewaschene Substanz unter Wasser verweilte, dafs sie Teilchen enthielt, die, durch auffallendes Sonnenlicht beschienen, wie Krystalle glänzten. Unter dem Mikroskope war dann eine nicht unbedeutende Menge Krystalle wahrzunehmen, gekreuzte Nadeln oder in Grüppchen vereinigt (rhombisch?) und sehr dünne, hexagonale Platten. In der ersten Zeit beobachtete ich eine Zunahme derselben, später nicht mehr.

In einem Präparate, das innerhalb einer Stunde bereitet war und noch etwas SO_3 enthielt, bildeten sich keine Krystalle; auch entstanden diese nicht, wenn die unter Wasser verweilende Substanz der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt wurde. Es entstand amorphes Karbonat. Die obigen Krystalle waren also kein Kupferkarbonat. Ich bin noch nicht im stande, zu entscheiden, unter welchen Umständen diese Krystalle entstehen, und welche Zusammensetzung sie besitzen.

[1] *Journ. pr. Chem.* (1882) **26**, 227.
[2] *Rec. trav. chim.* (1888) **7**, 82.
[3] *Journ. pr. Chem.* (1892) **46**, 499.

IV. Das Vermögen der kolloidalen Substanz und des krysta Hydrats, Salze zu zersetzen.

Das Hydrogel des Kupferoxyds zersetzt in gewisse Salzlösungen und spielt dabei die Rolle einer Base, di TOMMASI und jetzt eingehender SPRING und LUCION angezei Selbst von KCl wird eine geringe Menge zersetzt, besser und namentlich von KJ. Bromkalium bildet dabei nach SPR LUCION Cu_2Br_2. CuO, unter Reduktion. Sauerstoff wird frei u vorübergehend K_2O_2 und daraus H_2O_2. Ebenso bildet sich Cu und basische Salze von $BaCl_2$ und $ZnCl_2$. Ich habe früher ein Zersetzung von KCl, KNO_3, K_2SO_4 durch das rote kolloidale peroxyd (nach FREMY bereitet) beobachtet und numeris sucht[1] und fand diese Wirkung für schwarzes Manganpero einer MnO-Lösung durch Chlor gebildet) viel schwächer. K absorbiert und Säure frei gemacht.

Das Zersetzungsvermögen hängt also vom Molekular Kolloids (resp. amorpher Substanz) ab. Es steht damit im dafs das kolloidale Kupferoxyd nach den Versuchen von SPR LUCION um so rascher die Erscheinung hervorbringt, je na frisch abgeschieden ist. Es ist dagegen zu erwarten, dafs stallinische und auch das körnig abgeschiedene Hydrat die mögen nicht, oder nur viel schwächer besitzt. Einige Versuche, wobei Hydrat *B* (BECQUEREL), *H* und *D* während vi (von 24 Stunden) bei 30° und bei 45° mit 10%iger Lösung und von KJ digeriert wurden, bestätigten diese Vermutung, b für KBr. In dieser Lösung, bei 30° und bei 45°, blieb *B* enthielt kein Brom; ebenso H bei 30°; D wird etwas grün enthielt bei 30° nach vier Tagen eine Spur Brom, bei 45° etw Eine 10%ige Lösung von Jodkalium blieb nicht ganz unzerset einer dreitägigen Behandlung bei 30° und bei 45° gelangte eine Menge Jod und Kupferjodür in Lösung, namentlich bei *D* B behielt seine blaue Farbe bei 30° und änderte diese w 45°; es enthielt dementsprechend (etwas deutlicher bei 45°) sehr geringe Menge Jod. Dagegen werden *D* und no H grünlich und enthielten dann auch eine kleine Menge Jo

Das Hydrogel des Kupferoxyds ist also viel reaktio auf Salze in Lösung, als das krystallinische. Im Zusammen der entwässernden Einwirkung der Salze auf das Hydrogel

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [1881] **28**, 343—346.

dem Absorptionsvermögen desselben scheint mir diese Eigenschaft von Interesse. Wie andere Kolloide[1] absorbiert es gelöste Substanzen (Alkalien, Salze) derart, dafs seine Konzentration an dieser Substanz gröfser wird, als die Konzentration der Lösung.[2] Nur allmählich wird das absorbierte Salz oder Alkali durch Auswaschen entfernt. Dieses Absorptionsvermögen nimmt ab, wenn das frische Hydrogel durch Stehen unter Wasser oder durch Trocknen modifiziert wird. Die krystallinischen Hydrate lassen sich viel leichter auswaschen, als die entsprechenden Kolloide; sie haben dieses Absorptionsvermögen nicht,[3] oder nur in geringem Mafse; dasselbe gilt vom krystallinischen Kupferoxydhydrat. Die Frage thut sich daher auf, ob es nicht vielleicht dieses, im Hydrogel absorbierte Alkali oder Salz ist, das die Entwässerung einleitet, wobei es sich oft (wie KBr.KJ u. s. w.) mit dem Kupferoxyd umsetzt.

Ist die Verbindung von CuO mit H_2O eine stärkere — eine chemische — Verbindung geworden, dann sind diese Wirkungen sehr geschwächt, oder ganz aufgehoben.

Die Zersetzung des Kaliumsulfats, -nitrats, -chlorids durch das rote kolloidale Manganperoxyd ist ein umkehrbares Prozefs, und hängt das zu erreichende Gleichgewicht von den Konzentrationen des MnO_2 und der Lösung an Kali ab.[4] Beim Hydrogel des Kupferoxyds kann das nur der Fall sein, wenn die chemische Reaktion nur in der Freiwerdung der Base und Absorption der Säure besteht, dagegen nicht, wenn dabei Reduktion des CuO, oder ganze Entwässerung des Kupferoxyds stattfindet.

VI. Vergleichung mit Springs und Lucions Versuchen.

Ich will jetzt versuchen, den Zusammenhang zwischen Springs und Lucions Versuchen und den meinigen herauszufinden.

Die letzteren betreffen das frische Hydrogel, das allmählig bei 15° Wasser verliert, indem es hintereinander einer abnehmenden Konzentration der Gasphase ausgesetzt wird. In dieser langen Zeit

[1] Siehe über die Allgemeinheit dieser Erscheinung, über die dabei obwaltenden Gesetze und über die Absorptionsverbindungen. *Journ. pr. Chem.* [1881] **23**, 324 und *Landwirtsch. Vers. St.* [1889] **35**, 69—136.

[2] Man bemerkt das gleich beim Auswaschen des aus $CuSO_4$ gefällten Hydrogels, wenn man Mutterlauge und Substanz wiederholt auf ihren Gehalt an schwefelsaurem Salz prüft.

[3] Wie ich für die krystallinischen Hydrate $Al_2O_3.H_2O$ und $BeO.H_2O$ bewiesen habe.

[4] *Zeitschr. V. St.* **35**, 98.

kann es Modifikationen erleiden, und darum darf gar nicht behaupte werden, dafs die grofse Zahl der Wassermoleküle des Hydroge aus verschiedenen Teilen besteht, wovon ursprünglich jeder m verschiedener Stärke gebunden ist. Es ist möglich, dafs die stärke Bindung allmählich entsteht, je nachdem mehr Wasser austritt, u dafs eben darum der Prozefs nur zum Teil — und daher nicht i wahren Sinne des Wortes — umkehrbar ist. Denn das wied absorbierte Wasser wird nur durch einen kleinen Teil mit de selben Kraft wie früher gebunden. Das übrige, dessen Men geringer ist, als ursprünglich der Fall war, wird viel schwäch gebunden.

Diese Auffassung wird durch S. und L.s Versuche über c Entwässerung gestützt, bei welchen Versuchen das Hydrogel unt Wasser bleibt und die Gasphase also immer das Maximum d Konzentration behält. Auch unter diesen Umständen wird das Ba zwischen Oxyd und Wasser allmählich verstärkt, denn, wenn es l 14 Tagen bei 15° unter Wasser alt geworden ist, ist es je nach seine Alter: 1. widerstandsfähiger geworden, bei 15°, gegen die entwässern Wirkung von Alkalisulfat, 2. widerstandsfähiger geworden bei E höhung der Temperatur (30°, 45°). Die Zersetzungsgeschwindigke nimmt zu. Je nach seinem Alter (1 Stunde bis 14 Tage) kann bei 30° während einer Zeit von <21 bis <72[1] Stunden eine Ter peratur von 30° vertragen — ebenso von 45° während ein Zeit von ungefähr 15[2] bis <25 Stunden —, bevor das letz Molekül Wasser (also von $CuO.H_2O$) angegriffen wird. D letztere kann man auch auf diese Weise ausdrücken: bevor es b einer Dampfspannung = Null und bei 15° weniger als 1 Mol. H_2 festhält.

Das Wasser wird also durch das Stehen unter Wasser stärk gebunden, und damit stimmt meine Beobachtung überein, dafs au beim langsamen Abnehmen des Wassergehaltes die Bindung allmähli stärker wird und zwar schliefslich viel stärker; denn, wenn d Hydrogel trocken geworden über Schwefelsäure und $\pm 1\,H_2O$ en hielt, verlor es bei 100° nur wenig Wasser in der ersten Stun und in den zwei folgenden Stunden fast nichts mehr.

S. und L. legen auf diese Verstärkung weniger den Nachdruc als darauf, dafs die ursprüngliche Zusammensetzung des Hydra aus diesem Entwässerungsgange abgeleitet werden kann. Sie nehm

[1] Zwischen 45 und 72 Stunden. — [2] Alter: 3 bis 24 Stunden.

dem Absorptionsvermögen desselben scheint mir diese Eigenschaft von Interesse. Wie andere Kolloide[1] absorbiert es gelöste Substanzen (Alkalien, Salze) derart, daſs seine Konzentration an dieser Substanz gröſser wird, als die Konzentration der Lösung.[2] Nur allmählich wird das absorbierte Salz oder Alkali durch Auswaschen entfernt. Dieses Absorptionsvermögen nimmt ab, wenn das frische Hydrogel durch Stehen unter Wasser oder durch Trocknen modifiziert wird. Die krystallinischen Hydrate lassen sich viel leichter auswaschen, als die entsprechenden Kolloide; sie haben dieses Absorptionsvermögen nicht,[3] oder nur in geringem Maſse; dasselbe gilt vom krystallinischen Kupferoxydhydrat. Die Frage thut sich daher auf, ob es nicht vielleicht dieses, im Hydrogel absorbierte Alkali oder Salz ist, das die Entwässerung einleitet, wobei es sich oft (wie KBr.KJ u. s. w.) mit dem Kupferoxyd umsetzt.

Ist die Verbindung von CuO mit H_2O eine stärkere — eine chemische — Verbindung geworden, dann sind diese Wirkungen sehr geschwächt, oder ganz aufgehoben.

Die Zersetzung des Kaliumsulfats, -nitrats, -chlorids durch das rote kolloidale Manganperoxyd ist ein umkehrbares Prozeſs, und hängt das zu erreichende Gleichgewicht von den Konzentrationen des MnO_2 und der Lösung an Kali ab.[4] Beim Hydrogel des Kupferoxyds kann das nur der Fall sein, wenn die chemische Reaktion nur in der Freiwerdung der Base und Absorption der Säure besteht, dagegen nicht, wenn dabei Reduktion des CuO, oder ganze Entwässerung des Kupferoxyds stattfindet.

VI. Vergleichung mit Springs und Lucions Versuchen.

Ich will jetzt versuchen, den Zusammenhang zwischen Springs und Lucions Versuchen und den meinigen herauszufinden.

Die letzteren betreffen das frische Hydrogel, das allmählig bei 15° Wasser verliert, indem es hintereinander einer abnehmenden Konzentration der Gasphase ausgesetzt wird. In dieser langen Zeit

---

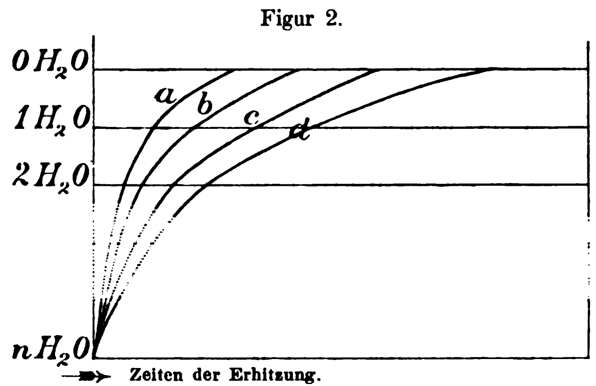
[1] Siehe über die Allgemeinheit dieser Erscheinung, über die dabei obwaltenden Gesetze und über die Absorptionsverbindungen. *Journ. pr. Chem.* [1881] **23**, 324 und *Landwirtsch. Vers. St.* [1889] **35**, 69—136.

[2] Man bemerkt das gleich beim Auswaschen des aus $CuSO_4$ gefällten Hydrogels, wenn man Mutterlauge und Substanz wiederholt auf ihren Gehalt an schwefelsaurem Salz prüft.

[3] Wie ich für die krystallinischen Hydrate $Al_2O_3.H_2O$ und $BeO.H_2O$ bewiesen habe.

[4] *Zeitschr. V. St.* **35**, 98.

Figur 2.



n Mol. H_2O entspricht dem Wassergehalte der Substanz, wenn sie eine Dampfspannung von nahe an 12.16 mm bei 15° besitzt, und übertrifft nach meinen Versuchen die Zahl 7.

Die Ordinate geben die ausgetriebenen Molekel Wasser an. Die beigeschriebenen Zahlen geben also die noch anwesenden Molekel an.

Nachdem die Temperatur höher ist, mufs die Biegung der Kurven nach links eine gröfsere sein. *a* eine, *b* zwei, *c* drei, *d* vier Stunden alt.

Die richtige Form dieser Kurven ist natürlich noch ganz unsicher. Denn die Versuche von S. und L. geben nicht die Mengen Wasser an, welche das Hydrogel auf einen Augenblick enthält, sondern nur das Wasser, das es noch festhält, wenn die Konzentration der Gasphase bei 15° auf Null gebracht wird. Die Beobachtungen müfsten also noch eine zweite Reihe umfassen, worin der Gang der Entwässerung unter Wasser bestimmt würde für das Hydrogel, nachdem es 1. von verschiedenem Alter; 2. verschiedene Zeiten; 3. verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesen wäre, durch eine darauffolgende Aussetzung an eine abnehmende Konzentration der Gasphase bei 15° oder bei noch niedrigerer Temperatur. Was (bei dem Verbleiben der Substanz unter Wasser) in der Zeit geschieht, die verläuft zwischen dem Anfange und dem Augenblicke, wenn das erste Molekel angegriffen wird, ist jetzt noch ganz unbekannt. Jedenfalls kann der Gang der Entwässerung nicht der Formel $\frac{dq}{dt} = k\,(A - x)$ entsprechen, denn sowohl bei den Hydrogelen von CuO, als von SiO_2 und anderen Oxyden habe ich gefunden, dafs k keine Konstante, sondern von der Konzentration des Hydrogels (= Wassergehalt) selbst abhängig ist.

Schliefslich bleibt noch diese Frage ungelöst. Bei 15° wird, indem das Hydrogel unter Wasser verbleibt, während der ersten Zeit (bis wenigstens während 14 Tagen) das Band zwischen dem CuO und

dem Wasser für das erste Molekel, und wahrscheinlich auch noch für das zweite Molekel — vielleicht auch noch für mehr Molekel — verstärkt. Diesem Faktum steht gegenüber, dafs nach $4^1/_2$ Monaten die Menge Wasser, welche das Hydrogel bis 15° und 0 mm festhält, bis auf 0.55 Mol. erniedrigt ist. (S. und L.) Es zersetzt sich also auch bei 15°. Beide Wirkungen sind einander entgegengesetzt. Darin liegt jedoch keine Ungereimtheit, denn für solche entgegengesetzte Wirkungen bestehen Analogien,[1] wenn auch die Erklärung noch fehlt.

Bei der Bereitung der rein krystallinischen Substanz wird, im Gegensatz zu dem Hydrogel, ein chemisches Hydrat $CuO.H_2O$ erhalten, das von Anfang an dauerhaft ist, indem es sich 1. unter Wasser auch bei 100° nicht zersetzt, 2. gegen Kali beständig ist, 3. durch Salzlösungen nicht (oder wenigstens sehr langsam) entwässert und umgesetzt wird. Daraus ergiebt sich, dafs die Modifikation, die das Hydrogel durch Stehen unter reinem Wasser oder beim Austrocknen erleidet, eine Annäherung ist an den Zustand des krystallinischen Hydrats. Damit steht im Einklang, dafs auch nach den Bereitungsweisen E bis I ein amorphes Hydrat gebildet wird, das mehr oder weniger beständig ist und die Zusammensetzung $CuO.H_2O$ besitzt.

Das Stärker- und Schwächerwerden des Bandes zwischen Oxyd und Wasser bei Hydrogelen habe ich schon früher beobachtet z. B. bei den Hydrogelen von Al_2O_3[2] und von Fe_2O_3.[3] Bei der Alaunerde wird die Verbindung mit Wasser beständiger durch Stehen unter Wasser, wie aus der folgenden Übersicht erhellt:

	Zusammensetzung		
	Bei 15° im trockenen Raum	Bei 100° im trockenen Raum	Bei 100° bis 170°
a. Hydrogel aus einer sehr verdünnten Lösung abgeschieden, im frischen Zustande	1.9 H_2O	1.8 H_2O	1.8 bis 1.4
b. Idem aus einer verdünnten Lösung	2.6 H_2O	2.2 H_2O	2.2 bis 1.7
c. Idem nach sechsmonatlichem Stehen unter Wasser	2.95 H_2O	2.9 H_2O	2.9 bis 2.3

[1] Ich weise z. B. darauf hin, dafs das Hydrogel von Zinnsäure und sogenannter Metazinnsäure in einer geringen Menge Kali (in stark verdünnter Lösung) sich löst, d. h. peptisiert wird und nach längerer Zeit sich wieder abscheidet, d. h. pektisiert wird. (*Rec. trav. chim.* 7, 103.)

[2] *Rec. trav. chim.* 7, 70—86. — [3] *Rec. trav. chim.* 7, 111.

Der Hydrat c hat sich dem Zustande des krystallinische Hydrats am meisten genähert. Denn, wie ich beobachtete, ist di Alaunerde, welche sich aus einer Lösung in Kali durch langsam Zutritt von Kohlensäure abscheidet, mikrokrystallinisch, von der Zı sammensetzung $Al_2O_3.3H_2O$, nicht hygroskopisch, und beständig b $\pm$ 170°. Erst bei 180° ist eine geringe Zersetzung bemerkba die bei $\pm$ 225° beschleunigt wird. Bei höheren Temperatur ist die Zersetzung von a und b weiter fortgeschritten, als von und von c weiter, als vom krystallinischen Hydrat. Vom Hydrogel d Eisenoxyds ist es bekannt, dafs es nach längerem Stehen unter Wass weniger Wasser festhält.[1] Ich beobachtete, dafs es frisch bereit und mit einem Wassergehalt von $\pm$ $7H_2O$ aufbewahrt, nach sec Jahren bei 15° und bei 100° bedeutend weniger Wasser zurückhie

	Zusammensetzung			
	Bei 15° im trockenen Raum		Bei 100° im trockenen Raum	
Frisch bereitet........	2.0 H_2O	Nach 2 Monaten 1.46 H_2O	1.37 H_2O	Nach vielen Stunden 0.96 H_2O
Nach 6 Jahren	1.1 H_2O	Nach 11 Tagen 1.05 H_2O	0.45 H_2O	

Das krystallinische Hydrat $Fe_2O_3.H_2O$, das ich aus krysta linischem Natriumferrit durch Einwirkung von Wasser bei 15° e halten habe[2] wobei es seine Krystallform und Durchsichtigk bewahrt, war noch nicht sehr dauerhaft, denn es fing schon bei 10 an, sich etwas zu zersetzen; während dagegen der natürliche Götl sich erst bei 300° zersetzte.

VI. Schlüsse.

Die beobachteten Erscheinungen, beim Hydrogel von CuO, d Entwässerung bei Temperaturen von 15 bis 50° und unter de Einflusse von Alkali- oder Salzlösungen, — die dabei auftretend Umsetzungen, — die Absorption von gelösten Substanzen im Hydrog — diese Erscheinungen müssen vornehmlich dem kolloidalen Z stande desselben zugeschrieben werden. Wie andere Hydrog (von SiO_2, Al_2O_3 u. s. w.) enthält es im frischen Zustande eine grol Menge Imbibitions-, resp. Absorptionswasser schwach gebunden unbestimmten Molekelverhältnissen. Von bestimmten chemisch

[1] *Journ. pr. Chem.* Brescius. (1871) **3**, 272.

[2] *Journ. pr. Chem.* v. Bemmelen und E. A. Klobbie. (1892) **46**, 527.

Hydraten ist noch keine Rede, und bleibt es noch ungewifs, ob schon ein chemisches Hydrat in demselben anwesend ist.

Es verliert in frischem Zustande das Wasser ganz oder fast ganz bei Temperaturen zwischen 15 und 50°, noch rascher unter dem Einflusse von Alkali u. s. w. Jedoch, wenn es schon von Anfang an unter Wasser bei 15° aufbewahrt, oder wenn es als Gallerte, auffolgend bei niedrigen Konzentrationen, der Gasphase ausgesetzt wird, dann erleidet es Modifikationen. Es wird dauerhafter und nähert sich allmählich dem Zustande und der Zusammensetzung des chemischen Hydrats $CuO . H_2O$. Indem es unter fortwährend abnehmender Konzentration der Gasphase Wasser verliert, stellt es sich jedesmal damit ins Gleichgewicht und hält das rückständige Wasser stärker gebunden. Schliefslich kann es 1 Mol. Wasser noch bei einer Temperatur nahe an 100° festhalten und bietet dem Einflusse von Alkali- und Salzlösungen gröfseren Widerstand.

Der Gang der Entwässerung des Hydrogels ist also ein sehr komplizierter Prozefs, welcher noch nicht unter mathematische Formeln zu bringen wäre. Die Bildung von chemischen Hydraten kann nicht daraus abgeleitet werden, das Monohydrat ($CuO . H_2O$) vielleicht ausgenommen. — Der Entwässerungsgang weist vielmehr darauf hin, dafs der Komplex ursprünglich eine „feste Lösung" darstellt. Die Bildung von wirklichen Hydraten mit mehr als 1 Mol. H_2O unter anderen bestimmten Umständen ist damit nicht ausgeschlossen; jedoch der Übergang eines Hydrogels in ein chemisches Hydrat scheint im allgemeinen allmählich stattzufinden und ist uns in ihrem Wesen noch zu unbekannt, dafs wir die Bildung eines Hydrats aus dem Hydrogel scharf unterscheiden könnten. Dasselbe gilt im allgemeinen vom Übergange einer „festen Lösung" in eine chemische Verbindung.[1] Wenn das Hydrat von CuO (nach BECQUEREL, BÖTTGER u. s. w.) rein krystallinisch bereitet ist, so hat es von Anfang an die Zusammensetzung $CuO . H_2O$, ist dauerhaft gegenüber Alkalien, Salzlösungen, Erhitzung bis 100° (unter Wasser oder trocken). Es kann ja sogar nach verschiedenen anderen Methoden amorph bereitet werden und diese Beständigkeit mehr oder weniger besitzen. Es läfst sich also annehmen, dafs es durch eine geeignete Bildungsweise noch viel fester konstituiert zu erhalten ist.

[1] Auf diesen Gegenstand hoffe ich später zurückzukommen. Eine Untersuchung über Palladiumwasserstoff ist im Laboratorium im Gange.

Leiden, Anorgan.-chem. Laboratorium der Universität, November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1893.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Elektrische Leitungsfähigkeit wässeriger Lösungen von Kupferchlorid, von N. PUCHANOW. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 151—152.)

Das elektrische Leitungsvermögen wurde bei konstanter Temperatur, aber variierender Konzentration bestimmt, und die erhaltene Kurve, welche diese Abhängigkeit ausdrückt, zeigt dabei auffallende scharfe Veränderungen des Verlaufes. Bei verdünnten, blauen Lösungen wächst das Leitvermögen rasch mit wachsender Konzentration, und wenn die Lösung grün wird, wird die Zunahme des Leitungsvermögens geringer. Dabei erreicht das Leitvermögen ein Maximum und fällt von da an rasch, sobald die Farbe der Lösungen weniger gelbbraun wird. Blaue Lösungen enthalten höhere Hydrate des $CuCl_2$, grüne Lösungen enthalten weniger gewässerte Formen, und am schlechtesten leiten die Elektrizität braune, schon das wasserfreie Salz (dissoziierte Hydrate) enthaltende Lösungen.

Brauner.

Elektrisches Leitvermögen der Lösungen II., von D. KONOWALOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 192—201.)

Die Abhandlung behandelt Lösungen organischer Verbindungen.

Brauner.

Lösungswärme des zweifach gewässerten Lithiumbromids, von A. BODISKO. (*Prot. d. russ.-phys. chem. Ges.* **25**, 150—151.)

Krystalle von $LiBr.2H_2O$ wurden durch langes Stehen einer gesättigten Lösung von Bromlithium über Phosphorpentoxyd erhalten. Ihre Lösungswärme beträgt + 1300 cal., die Bildungswärme des wasserfreien LiBr = + 11350 cal. und deshalb werden die zwei Moleküle H_2O, unter Bildung des festen Hydrats mit einer Wärmelösung von + 10050 cal. gebunden. Ein Teil dieser Wärme wird zum Schmelzen dieses Hydrats beim Lösen verbraucht, und der Verfasser findet hierfür die Zahl + 2100 cal.

Brauner.

Die Wirkungen mechanischer Kraft auf den elektrischen Widerstand von Metallen, von JAMES H. GRAY und JAMES B. HENDERSON. (*Proc. Roy. Soc.* **54**, 283—300.)

Dissoziationsspannung als Zeichen der Individualität der chemischen Verbindungen, von W. KURILOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 170—192.)

Aufser den die Verbindung $2NH_4NO_3 + 3NH_3$ betreffenden Versuchen (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 467, wo „Elastizitäten" statt „Elektrizitäten" zu lesen ist) teilt Verfasser auch die Einzelheiten seiner Versuche über $NH_4Br.3NH_3$ mit. Er gelangt dabei zu den folgenden, von den früheren teils abweichenden Schlüssen: 1. Die bei der Absorption von Ammoniak durch Ammoniumnitrat und Bromammonium entstehenden Flüssigkeiten besitzen alle Eigenschaften der Lösungen, ja auch die Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten mit steigender Temperatur. 2. Wird das Lösungsmittel aus solchen Lösungen entfernt, so

scheiden sich die festen Körper: NH_4NO_3, bezw. $NH_4Br.NH_3$ aus. 3. Wenn die genannten Flüssigkeiten durch Temperaturerniedrigung in feste Körper übergehen, so zeigen sie die Eigenschaften konstanter Verbindungen, und 4. können also diese Systeme zu gleicher Zeit sowohl die Eigenschaften der Lösungen, als auch die der konstanten Verbindungen besitzen. *Brauner.*

Über den Verlauf der chemischen Reaktion im homogenen Medium bei konstanter Temperatur, von W. Kistiakowsky. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 145—150.)

Die Dissoziation des Wassers (zweite Mitteilung), von J. J. A. Wys. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 514—523.)

Durch experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitsabnahme in der ersten Periode der Verseifung durch reines Wasser korrigiert Verfasser den früher (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 492) erhaltenen Wert, so dafs nunmehr die Dissoziation des Wassers $= 0.14.10^{-6}$ gesetzt wird. *Hofmann.*

Über das Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn, ein Beitrag zur Lehre von den „festen Lösungen“, von F. W. Küster. (*Zeitschr. physik. Chemie* **12**, 508—513.)

Die Knicke der Hydrattheorie, von W. Meyerhoffer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2475—2478.)

Verfasser erklärt das Vorhandensein der von Pickering (*Ber.* **25**, 1099, 1314, 1590) verfochtenen Knicke in den Kurven der Gefrierpunktserniedrigung auch ohne Heranziehung der elektrolytischen Dissoziationshypothese für unmöglich, da diese Kurven nichts weiter als Löslichkeitskurven seien; ferner müsse beim plötzlichen Entstehen eines neuen Hydrates in der Lösung bei Vergröfserung des Dampfraumes bei der gedachten Temperatur im Momente des Verschwindens des letzten Stückchen Eises eine Dampfdruckverminderung auftreten, was nicht der Fall ist. Prinzipiell liefse sich übrigens jede Gefrierpunktsbestimmung durch eine Löslichkeitsbestimmung ersetzen, was zur Zeit an der Mangelhaftigkeit unserer Methoden für Erzielung konstanter Temperaturen scheitert. *Moraht.*

Über das Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxydes, von G. Tammann. (*Zeitschr. physik. Chemie* **12**, 431—432.)

Übereinstimmend mit Carrara, Orndorff und White findet Verfasser in einer 0.4%igen wässerigen Lösung mittelst der Gefrierpunktserniedrigung Werte, welche der Formel H_2O_2 entsprechen.

Mitteilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Professors Nasini an der Universität zu Padua. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 498—507.)

I. G. Carrara: **Über das Molekulargewicht und das Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds.** Mit Hülfe der Gefrierpunktserniedrigung ergab sich die Formel H_2O_2. Das Brechungsvermögen setzt sich additiv aus dem des Wassers und des Sauerstoffes zusammen.

II. F. Zecchini: **Atomrefraktionen der Elemente in Beziehung auf das gelbe Natriumlicht.**

III. Derselbe: **Über das Brechungsvermögen des Phosphors im freien Zustande, seiner Verbindungen mit den monovalenten Elementen oder Gruppen, sowie über das Brechungsvermögen der Phosphorsäure und ihrer Natriumsalze.** *Hofmann.*

Anorganische Chemie.

Beitrag zum Studium der Konstitution anorganischer Verbindunge von A. Werner und A. Miolati, (*Gazz. chim.* 1893, 8, 36).

In Anschlufs an die wichtigen Veröffentlichungen von A. Werner über d Konstitution anorganischer Verbindungen, *diese Zeitschr.* **3**, 267—330, sowie an d Referat *dieser Zeitschr.* **5**, 311 sei eingehend über die auf physikalisch-chemische Wege erhaltenen Resultate von Werner und Miolati berichtet. Diese Autor stellten, zur experimentellen Unterstützung der von Werner geäufserten Ansichte Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen der Lösungen v anorganischen Verbindungen an, und es wurde hiernach die Zahl der Jone in welche die Salze in wässeriger Lösung zerfallen sind, direkt abgeleitet.

Beim Luteokobaltbromid $[Co(NH_3)_6]Br_3$, Roseokobaltbromid $\left(Co \begin{matrix}(NH_3)_5\\(H_2O)\end{matrix}\right)$I und Tetramminroseokobaltbromid $\left(Co \begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)Br_3$ zeigte sich, dafs die Subs tution von NH_3 durch H_2O die elektrische Leitungsfähigkeit so gut wie gar nic verändert. Die Untersuchung von Bromopurpureokobaltbromid $\left(Co \begin{matrix}(NH_3)_5\\Br\end{matrix}\right)Br_2$ u von Xanthokobaltbromid $\left(Co \begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right)Br_2$ ergab dagegen, dafs die Leitungsfähigk durch den Austritt von 1 Mol. NH_3 oder H_2O eine sehr wesentliche V minderung erleidet, die entsprechend dem Verschwinden eines der drei negativ Jonen etwa $^1/_3$ der gesamten Leitfähigkeit beträgt. Dadurch wird die Ansic dafs die mit dem Metallatom direkt verbundenen negativen Reste nicht als Jon funktioniren, bestätigt. Bei dem Bromid des Bromotetramminpurpureokoba $\left(Co \begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)\\Br\end{matrix}\right)Br_2$ ändert sich die elektrische Leitungsfähigkeit sehr rasch und wi erst nach einiger Zeit konstant, wobei zugleich die Farbe der Lösung in ro übergeht: Es entsteht unter Eintritt von Wasser in das Molekül das Tetramminrose kobaltbromid $\left(Co \begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)Br_3$. Ähnlich verhält sich die Lösung des Bromoprase kobaltbromides $\left(Co \begin{matrix}(NH_3)_4\\Br_2\end{matrix}\right)Br$. Die anfangs hellgrüne Lösung wird allmähli rosa und gleichzeitig nimmt die elektrische Leitungsfähigkeit zu, indem au hier Tetramminroseokobaltbromid unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O entsteht.

An nichtleitenden Salzen wurden untersucht: Triamminkobaltnitrit (Erdman Hexamminkobaltnitrit) $Co \begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}$, Platosamminchlorid und Platosemidiamminchlo $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}$, Platiniamminchlorid und Platinisemidiamminchlorid $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}$. Die L fähigkeit für Hexamminkobaltnitrit ist eine äufserst geringe, entsprechend der A sicht der Verfasser über die Konstitution, dafs nämlich die drei Nitrogruppen Co gebunden seien. Zum Vergleiche untersuchten sie Luteokobaltnitrit u Xanthokobaltnitrit, welche 40—50 mal gröfsere Werte ergaben. A. Wern hatte schon (l. c.) für die Salze des Platosemidiammins und des Platosammins Formel $Pt\begin{matrix}NH_3\\NH_3\\X\\X\end{matrix}$ vorgeschlagen, und die Untersuchung der elektrischen Leitun fähigkeit bestätigt diese Ansicht.

Platosamminchlorid $\frac{Cl}{NH_3}>Pt<\frac{NH_3}{Cl}$ ergab relativ hohe Werte, die jedoch lange nicht hoch genug sind, um die Ansicht zu rechtfertigen, dafs die beiden Cl-Atome in wässeriger Lösung als Jonen fungieren, wie dies nach der Formel von CLEVE und JÖRGENSEN zu erwarten wäre. (Das vergleichshalber untersuchte Platodiamminchlorid $Pt(NH_3)_4Cl_2$ ergab etwa 10mal höhere Zahlen.) So gut wie nichtleitend sind:

$$\text{Platiniamminchlorid}\left(\frac{Cl}{Cl}>\overset{NH_3}{\underset{NH_3}{Pt}}<\frac{Cl}{Cl}\right) \text{ und Platinisemidiamminchlorid } \left(\frac{Cl}{Cl}>\overset{Cl}{\underset{Cl}{Pt}}<\frac{NH_3}{NH_3}\right).$$

Für das ERDMANNsche Salz wurde von den Verfassern die Konstitution $\left(Co\frac{(NO_2)_4}{(NH_3)_2}\right)K$, für das COSSAsche Salz die Formel $\left(Pt\frac{NH_3}{Cl_3}\right)K$ bestätigt. Die Ergebnisse der Versuche deckten sich mit der Ansicht, wonach diese und ähnliche Salze sich in ein positives und ein negatives Jon spalten. Im Salze $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ müssen alle 4 Cl-Atome als Jonen fungieren können, was aus den gefundenen Werten für die elektrische Leitungsfähigkeit in der That zu entnehmen ist. Im Platinidiamminchlorid $\left(Pt\frac{(NH_3)_4}{Cl_2}\right)Cl_2$ fungieren auch nach den vorliegenden Versuchsergebnissen nur 2 Atome Cl als Jonen. K_2PtCl_4 zerfällt in die Jonen $PtCl_4$ und 2K.

Sertorius.

Chemische Notizen und Reden von der Weltausstellung in Chicago. (*Journ. Amer. chem. soc.* **15**, 250—475.)

The Journal of the american chemical society veröffentlicht u. a. folgende Reden und Publikationen von der Weltausstellung in Chicago:

Chemische Notizen I. von J. H. LONG, **15**, 250—260, II. **15**, 312—321.

Die Entwickelung und Ausdehnung der Düngerindustrie, von CHARLES M. SHEPARD, **15**, 321—343.

Ein Apparat zur Beschleunigung der Einwirkung von Flüssigkeiten und Gasen aufeinander, von GEORG LUNGE, **15**, 361—373.

Gewisse bestimmte Fortschritte in der analytischen Chemie während der letzten Jahre, von ALBERT B. PRESCOTT, **15**, 376—379.

Über chemische Energie, von W. OSTWALD, **15**, 421—430.

Die Fundamente chemischer Theorie, von J. E. TREVOR, **15**, 430—498.

Wie Chemie am besten gelehrt wird, von CH. F. MARBERY, **15**, 463—475.

Oscar Piloty.

Der Ursprung des Sauerstoffes in der Erdatmosphäre, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News.* **68**, 45.)

Nach Ansicht PHIPSONS bestand die Atmosphäre unserer Erdkugel ursprünglich aus Stickstoff allein, während der atmosphärische Sauerstoff nur ein Produkt des vegetabilischen Lebens ist.

Moraht.

Konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd, von P. F. SCHILOW. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 293—294.)

Verfasser versetzt 3%iges Wasserstoffsuperoxyd mit Natriumkarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion und schüttelt die filtrierte Lösung wiederholt mit Äther aus. Die abgehobene ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade von

Äther nahezu befreit und der Rest des Äthers im Vacuum entfernt. Die erhalte Präparate sind frei von Mineralsäuren, reagieren aber trotzdem sauer und s sehr beständig. Das spez. Gew. von zwei Präparaten betrug 1.1756 und 1.2 und sie enthalten in 100 ccm 54 g oder 38.7 ccm H_2O_2, resp. 79.57 g o 54.8 ccm H_2O_2. Platinschwamm veranlafst stürmische Sauerstoffentwickelung

Brauner.

Beiträge zur Kenntnis des Jodstickstoffes, von J. Szuhay. (*Ber. deutsch. ch Ges.* **26**, 1933—1945.)

Nach einem geschichtlichen Überblick über die zahlreichen über Jodsti stoffe vorliegenden Arbeiten untersuchte Szuhay das Produkt, welches du Einwirkung von überschüssigem wässerigen Ammoniak auf eine nahezu mit gesättigte konzentrierte Jodkaliumlösung entsteht. Er findet, dafs bei di Reaktion nur Jodstickstoff und Jodammon auftreten, und zwar entstanden je einer Hälfte des angewandten Jods. Die Analyse, durch Zersetzung des gebildeten Jodstickstoffes mit überschüssiger titrierter schwefliger Säure, ergab Zusammensetzung HNJ_2; demgemäfs ist die Reaktionsgleichung $3NH_3 + 4J = 2N$ $+ NHJ_2$. In diesem Jodstickstoffe läfst sich der Wasserstoff durch Silber erset unter Bildung des Silbersalzes des Jodimids $AgNJ_2$; der Körper HNJ_2 steht w scheinlich den Säuren näher, als den Basen. *Moraht.*

Die Hydrate der Jodwasserstoffsäure, von Spencer Umfreville Pickeri (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2307—2310.)

Die Hydrate $HJ.2H_2O$ (Schmp.—43°), $HJ.3H_2O$ (Schmp.—48°) und HJ.4I (Schmp. —36,5°), deren Existenz durch Knicke in den Gefrierpun bestimmungen wässeriger Lösungen angezeigt war, wurden in Krystallen erhal

Moraht.

Verfahren zur Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium, K. Elbs. (*Journ. pr. Chem.* **48**, 185—188.)

Verfasser hat das Berthelotsche Verfahren der Elektrolyse angesäue Sulfate derart verbessert, dafs das genannte Salz nunmehr als leicht erhältlic Oxydationsmittel angesehen werden kann. Die Ausbeute beträgt ca. 65% dem Stromverbrauche entsprechenden Menge. Die Sauerstoffabgabe des Sa in saurer, alkalischer und neutraler Lösung entspricht genau der Gleichu $2NH_4SO_4 + H_2O = 2NH_4HSO_4 + O$. *Hofmann.*

Zersetzung des Hydroxylamins unter dem Einflusse des Natronhydr von S. Kolotow. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 295- 296.)

Die Zersetzung ist vollständig und entspricht den folgenden Gleichun 1. $3NH_3O = NH_3 + N_2 + 3H_2O$. 2. $4NH_3O = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O$. 3. 3N $= 2NH_3 + HNO_2 + H_2O$. Unter der Annahme, dafs als Zwischenprodukt un salpetrige Säure entsteht: $2NH_3O = NH_3 + HNO + H_2O$, versucht Verfas dieselbe durch Oxydation von Hydroxylamin darzustellen. Dies gelang d Natriumhypobromit in alkalischer und durch Permanganat in saurer Lösung, wurde jedoch nur eine geringe Menge AgNO erhalten: $NH_3O + O = NHO + I$ Vielleicht tritt auch die folgende Reaktion ein: $NH_3O + HNO_2 = 2NOH + 2I$ (Wislicenus). *Brauner.*

Über die Bildung der untersalpetrigen Säure, von S. Tanatar. (*Journ russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 372—345.)

Verfasser erhält die Salze der untersalpetrigen Säure durch die Einwirk von salpetriger Säure auf Hydroxylamin. *Brauner.*

Über die Schmelzpunkte anorganischer Salze, von VICTOR MEYER und WALTHER RIDDLE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2443—2451.)

Verfasser bestimmten mittelst des von VICTOR MEYER und FREYER früher benutzten Luftthermometers aus Platin, das für hohe Temperaturen anstatt mit Luft mit Stickstoff gefüllt war, die Schmelzpunkte einer Reihe der bekanntesten anorganischen Salze und fanden:

Substanz	Schmelzpunkt
Chlor-Natrium	851° C.
Brom-Natrium	727° C.
Jod-Natrium	650° C.
Chlor-Kalium	766° C.
Brom-Kalium	715° C.
Jod-Kalium	623° C.
Pottasche	1045° C.
Soda	1098° C.
Borax	878° C.
Schwefelsaures Natrium	843° C.
Schwefelsaures Kalium	1073° C.

Moraht.

System der Halogensalze auf Grund der Theorie der chemischen Formen, von F. FLAWITZKY. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 223—262.)

Eine interessante Abhandlung theoretischen Inhaltes. Vergl. *diese Ztschr.* **9**,81.

Brauner.

Hydrate des Chlor- und Bromlithiums, von A. BOGORODSKY. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 316—341.) Die bereits bekannten, aber nicht näher studierten Salze $LiCl.H_2O$ und $LiCl.2H_2O$ wurden vom Verfasser bereitet und näher studiert. Aufserdem wurden die Hydrate des Bromids: $LiBr.H_2O$, $LiBr.2H_2O$ und $LiBr.3H_2O$ erhalten. Aus der umfangreichen Abhandlung entnehmen wir folgendes: Alle Hydrate geben übersättigte Lösungen und sind sehr hygroskopisch. Sie besitzen die folgenden Schmelzpunkte:

$LiCl.H_2O$ 98° $LiCl.2H_2O$ 21.5°

$LiBr.H_2O$ 115° $LiBr.2H_2O$ 44°.

Ein Vergleich mit den Zersetzungstemperaturen der Hydrate von NaCl, NaBr und NaJ (siehe Tafel auf S. 340) zeigt, dafs die Beständigkeit der Hydratformen und die Leichtigkeit ihrer Bildung von den Chloriden zu den Jodiden zunimmt. Aus der Tafel ergiebt sich auch bei der Betrachtung der Löslichkeitskurven der Haloide des Li und Na, wie sich aus dem die Löslichkeit repräsentierenden Verlaufe der Kurven die Existenz der Hydrate ausdrückt, ferner die Zusammensetzung der Kurven aus einzelnen Teilen, und endlich, wie sich der Löslichkeitscharakter bei dem Übergange von den Chloriden zu den Jodiden und vom Lithium zum Natrium verändert. In Anbetracht der Nähe des Problems der Hydrate zu dem der Lösungen behandelt der Verfasser diese beiden Fragen und betrachtet die Löslichkeit als eine Eigenschaft, welche ein gegebenes Hydrat zu charakterisieren im stande ist, wobei er annimmt, dafs die Hydrate als solche in Lösungen existieren können. *Brauner.*

Über fünffach gewässertes Jodkalium und Bromkalium, von J. Panfilow. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 262—275.)

Im Jahre 1883 wurden von de Coppet die Hydrate $NaJ.5H_2O$ und $NaS.2H_2O$ flüchtig erwähnt. Der Verfasser findet, dafs beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von Natriumjodid zuerst das Salz $NaJ.2H_2O$ auskrystallisiert, wenn man die Lösung mehrere Wochen im Exsiccator einer Temperatur von —15° bis —20° aussetzt. Bei weiterer Temperaturerniedrigung erstarrt die Mutterlauge von dem zweifach gewässerten Salze zu einem Krystallbrei. Trägt man nun in eine auf —14° gekühlte Lösung von $100NaJ$ in $50H_2O$ ein Partikelchen des genannten Krystallbreies ein, so schiefsen Krystallnadeln des Salzes $NaJ.5H_2O$ an, und die Temperatur steigt auf — 13.5°. Dies ist der Schmelzpunkt des fünffach gewässerten Salzes. Das zweifach gewässerte Salz schmilzt bei — 64.3°.

Aus einer im Exsiccator dem starken Froste ausgesetzten gesättigten Lösung von Bromkalium krystallisierte das Salz $NaBr.2H_2O$ in kurzen, denen des $NaCl.2H_2O$ ähnlichen Prismen. Das Salz schmilzt bei + 50°. Die Mutterlauge vom vorigen Salze liefs selbst nach zweiwöchentlichem Stehen bei starkem Froste nichts ausscheiden; erst infolge einer Erschütterung erstarrte sie zu einem Krystallbrei. Diese Krystalle in eine stark abgekühlte Lösung des Bromids gebracht, veranlassen die Bildung von langen Krystallen des Salzes $NaBr.5H_2O$. Ihr Schmelzpunkt liegt bei — 24.5° bis — 25°. Aus einer überkühlten Lösung veranlafst ein Krystall des Salzes $NaJ.5H_2O$ die Bildung von $NaBr.5H_2O$, was auf den Isomorphismus beider hinweist. Beim Schmelzen von $NaBr.5H_2O$ scheidet sich das Salz $NaBr.2H_2O$ aus. Es wird noch auf die Ähnlichkeit der Formen $RX.5H_2O$ dieser Salze und der unzersetzt destillierenden wässerigen Säuren hingewiesen. *Brauner.*

Übersättigte Lösung des Gipses, von A. Potilitzin. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 201—207.)

Durch Erhitzen des Gipses $CaSO_4.2H_2O$ in feuchter Luft bei 60—65° erhält Verfasser nach einigen Tagen das Salz $2(CaSO_4).H_2O$, und in kürzerer Zeit tritt die Bildung des halb gewässerten Salzes ein bei 100°. (Dieses Salz wurde durch Erhitzen von gesättigten Lösungen des Gipses auf 150° in zugeschmolzenen Röhren von Hoppe-Seyler, Le Chatelier und Haunay erhalten, aber nicht studiert.) Bei 120°, 160° und 180° entwässerter Gips zieht in der Luft so viel Feuchtigkeit an, dafs das Salz $2(CaSO_4).H_2O$ gebildet wird: bei Glühhitze entwässerter Gips besitzt diese Fähigkeit nicht mehr. Das halb gewässerte Salz verliert in trockener Luft sein Wasser nicht. Im Salze $2CaSO_4.4H_2O$ sind alle Wassermoleküle nicht in gleicher Weise gebunden. Das erste Mol. H_2O wird mit einer Wärmetonung von + 3.2Cal, die übrigen drei mit je + 2.03 Cal gebunden. Die Existenz zweier Hydrate des Calciumsulfats erklärt, wie Verfasser bemerkt, die Eigenschaft des Gipses, übersättigte Lösungen zu bilden, und diese betrachtet Verfasser als die Lösung eines Gemisches verschiedener Hydrate. Verfasser erblickt hierin eine Bestätigung der von ihm vor mehreren Jahren (ibidem **21**, 258) aufgestellten Regel: dafs nur solche Körper übersättigte Lösungen geben können, welche unter den Bedingungen des Versuches entweder mehrere Hydrate bilden, oder in verschiedenen Modifikationen existieren. *Brauner.*

Über halbgewässertes Calciumsulfat, von A. Potilitzin. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 207—210.)

Das in voriger Abhandlung beschriebene halb gewässerte Salz geht in

sphäre in das gewöhnliche, zweifach gewässerte über, aber diese
ing ist verschieden je nach der Temperatur, bei welcher der Gips
rde. *Brauner.*

lösliche, kolloidale Modifikation des Baryumsulfats, von
HNER. (*Chem.-Ztg.* **17**, 878.)

lischen einer 40%igen Baryumacetatlösung mit einer 60%igen
atlösung in den zur doppelten Umsetzung geeigneten Mengen
kleisterartige, durchsichtige Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz
abschied. Ebenso wurde aus dem Filtrat durch Wasserzusatz
gefällt. *Hofmann.*

rkommen von Cyanonitrid des Titans in Ferromangan, von
HOGG. (*Chem. News.* **68**, 163.)

Ferromangan, wie es in der Stahlindustrie verwandt wird, finden
n (höchstens 0.032%) minimale Krystalle von Titan-Cyanonitrid,
ew. zwischen 4.1 und 5.1 und Titangehalt zwischen 60.5 und 79.8%
Moraht.

des Eisenvitriols, von M. TICHWINSKY. (*Journ. d. russ. phys.-Ges.* **25**, 311—315.)

in einen schwachen Strom (0.1—0.3 Volt) durch eine 3%ige Lösung
iol zwischen Eisenelektroden unter Lichtabschlufs passieren, so
sung, zahlreichen Analysen zufolge, das basische Salz $FeSO_4.FeO$.
irkung von Licht findet Ausscheidung von $Fe(OH)_2$ statt. Infolge
ler genannten Verbindung ist die Gewichtszunahme der Kathode
lie Abnahme der Anode, und die Zersetzung der Lösung ist be-
r Bildung einer löslichen Verbindung, welche mehr Metall enthält,
inglich in der Lösung vorhandene Salz. Ähnliche Verhältnisse sind
Quecksilberlösungen und von CINTOSELLI und HÜBL bei der Elektro-
ferlösungen unter Anwendung von Elektroden aus den betreffenden
achtet worden. *Brauner.*

---

nalytische und angewandte Chemie.

eis des Ammoniaks mit NESSLERschem Reagens, von B. NEU-
(*Chem.-Ztg.* **17**, 880.)

assen sich selbst Spuren von NH_3 auch in alkoholischen Lösungen
hem Reagens nachweisen, entgegen den Angaben von DE KONINCK.

**stimmungen in Nitraten, sowie eine einfache neue Modi-
n zur Bestimmung des Gesammtstickstoffes in Gemischen von
en mit anorganischen und organischen Stickstoffverbindungen,**
SCHENKE. (*Chem.-Ztg.* **17**, 977.)

**der freien Säure in Lösungen von Oxydsalzen der Schwer-
e,** von F. HOFFMANN. (*Chem.-Ztg.* **17**, 1318.)

**lethode zur quantitativen Bestimmung des gelben (gewöhn-
) Phosphors,** von J. TÓTH. (*Chem.-Ztg.* **17**, 1244.)

ahiert mit CS_2, schüttelt die Lösung mit $AgNO_3$ und bestimmt die
, nach der Oxydation des Phosphorsilbers mit Salpetersäure.
Hofmann.

Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des gelben Niederschlages mit Normalalkali, von Henry Pemberton jr. (*Journ. Amer. chem. soc.* **15**, 382—395.)

Verfasser verdünnt die salpetersaure Lösung des Phosphates, ohne vorher zur Trockne zu verdampfen, auf 250 ccm. 25 ccm dieser Lösung, welche nicht filtriert zu werden braucht, werden mit NH_3 neutralisiert und dann wieder mit 5 ccm HNO_3, spez. Gew. 1.4, angesäuert. Darauf fügt man 10 ccm gesättigte NH_4NO_3-Lösung hinzu und verdünnt auf 50—75 ccm. Die kochend heiſse Flüssigkeit wird mit Ammoniummolybdatlösung versetzt in 5 ccm-Portionen, bis keine Fällung mehr eintritt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird mitsamt dem Filter im Becherglase mit Normalalkali behandelt, der Überschuſs an Alkali mit Normalsalzsäure zurücktitriert. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$(NH_4)_6.P_2O_8.24MoO_3 + 23\,Na_2CO_3 + H_2O$$
$$= (NH_4)_4.H_2P_2O_8 + (NH_4)_2MoO_4 + 23Na_2MoO_4 + 23CO_2.$$

Piloty.

Über die Trennung des Kupfers vom Kadmium durch die Jodid-Methode, von Philip E. Browning. (*Amer. Journ. Science* (*Sill.*) [3] **46**, 280—283.)

Es empfiehlt sich zur Trennung beider Metalle, das Kupfer durch Jodkalium in nicht zu groſsem Überschuſs zu fällen, zur Trockne zu dampfen und nach dem Aufnehmen mit Wasser, Filtrieren, Waschen und Trocknen bei 120—150° als Jodür zu wägen und dann das Cadmium im Filtrat durch Na_2CO_3 zu fällen und als Oxyd zu wägen. Die Löslichkeit des Kupferjodürs in Jodkalium ist minimal und die Bestimmung des Cadmiums genau, wenn auf Asbest filtriert wird.

Moraht.

Über Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd. V. Mitteilung: Verhalten von Kupferlösungen, von Paul Jannasch. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2329—2331.)

Es gelang nicht, aus einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung, die frei von überschüssigem Ammon sein muſs, das Kupfer als Hyperoxydhydrat quantitativ zu fällen. Bemerkenswert ist folgende Reaktion, bei welcher nacheinander alle drei Oxydationsstufen des Kupfers auftreten. Man fällt eine Kupfervitriollösung mit überschüssiger Natronlauge, löst in Weinsäure und fällt mit H_2O_2 als Hyperoxydhydrat. Beim Erwärmen löst sich der Niederschlag, die Lösung wird dunkel sammetgrün, dann blau und scheidet schlieſslich Kupferoxydul ab.

Moraht.

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd; VI. Mitteilung: Die Trennung von Blei und Kupfer, von P. Jannasch und J. Lesinsky. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2331—2334.)

Man fällt aus den Nitraten, dargestellt aus 0.5 gr. $Pb(NO_3)_2$ und 0.3 gr. C… durch Lösen in HNO_3, das Blei mit einer Mischung von 60 ccm H_2O_2 (mindestens 2%ige Lösung) und 20 ccm konz. NH_3 in der Kälte, fügt 5 ccm einer gesättigten Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ hinzu, filtriert, wäscht mit einer Mischung von 1 Vol. H_2O_2, 1 Vol. konzentrierter NH_3 und 6—8 Vol. H_2O, dann mit warmem (80 verdünnten NH_3 (1 Vol. auf 8 Vol. H_2O) und zuletzt mit warmem Wasser. Der getrocknete Niederschlag wird durch HNO_3 in Nitrat verwandelt und schlieſslich als Oxyd gewogen. Bei reichlichem Überschuſs von H_2O_2 fällt das Bleihyperoxyd

hydrat in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen aus, was bei der Trennung keinen Unterschied macht. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird zur Verjagung der Ammonsalze eingeengt, mit H_2SO_4 eingedampft, verdünnt, das Kupfer mit H_2S gefällt und als Oxyd gewogen. *Moraht.*

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd; VII. Mitteilung: Die Trennung des Bleies von Zink und Nickel, von P. JANNASCH und J. LESINSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2334—2236.)

Nitrate, bereitet durch Lösen von 0.5 gr. $Pb(NO_3)_2$ und 0.3 gr. ZnO in HNO_3, wurden mit einer Mischung von 40 ccm H_2O_2 (2—3 % ig) und 15 ccm konzentrierter NH_3, sowie 5 ccm $(NH_4)_2CO_3$-Lösung in der Kälte versetzt, der Bleiniederschlag abfiltriert, mit verdünntem NH_3 und dann mit kaltem Wasser gewaschen und, wie im vorigen Referat beschrieben, behandelt. Das Filtrat wird zur Verjagung der Ammonsalze eingeengt, mit NaOH gekocht, mit HCl angesäuert, mit Na_2CO_3 gefällt und als ZnO bestimmt. Zur Trennung von Nickel fällt und behandelt man das Blei, wie oben (Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ ist unnötig), dampft das Filtrat zur Trockne, versetzt mit HCl, trocknet nochmals, nimmt mit H_2O auf, filtriert und fällt in der Wärme entweder mit 4 g Hydroxylamminchlorid und 60—70 ccm 15 %iger Natronlauge, oder mit letzterer allein. *Moraht.*

Flammenspektren bei hohen Temperaturen, Teil I.: Knallgas-Lötrohr-Spektren, von W. N. HARTLEY. (*Proc. Roy. Soc.* **54**, 5—7.) Vergl. *diese Zeitschr.* **5**, 318. Ref.

Lampe für konstante monochromatische Flammen, von H. W. WILEY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **15**, 121—123.)

Ein verbesserter Extraktionsapparat, von H. W. WILEY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **15**, 123—126.) Vergl. Figuren im Original.

Ein Wort über Extraktionsapparate, von J. TSCHERNIAC. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2359.)

Verfasser weist die Mängel, die HAGEMANN an dem von ihm beschriebenen Apparate zu finden glaubte, als nicht vorhanden zurück. *Moraht.*

Extraktionsapparat zur Analyse von in Wasser gelösten Gasen, von EDGAR B. TRUMAU. (*Chem. News.* **68**, 170.)

Zur Veranschaulichung des Apparates ist die Figur im Original nicht zu entbehren. *Moraht.*

Ein neuer Wägeapparat, von H. SCHWEITZER. (*Journ. Amer. chem. Soc.* **15**, 190—191.)

Entwurf eines Wasserbades, von A. W. NIBELIUS. (*Journ. Amer. chem. soc.* **15**, 374—375.)

Zur HÜBLschen Jodadditionsmethode, von W. FAHRION. (*Chem.-Ztg.* **17**, 1100.)

Chrombestimmung im Ferrochrom, von J. SPÜLLER und S. KALMAN. (*Chem.-Ztg.* **17**, 880 und 1207.)

Titration chlorhaltiger, alkalischer Laugen, von C. ULLMANN. (*Chem.-Ztg.* **17**, 1208.)

Schnelle Methode zur Bestimmung von Mangan in Manganbronze, von JESSE JONES. (*Journ. Amer. chem. soc.* **15**, 414—415.) *Piloty.*

Über die Metallurgie des Bleis, von J. B. HAUNAY. (*Chem. News.* **67**, 291.)

Kurzer Auszug aus einer gröfseren vor der Royal Society verlesenen Abhandlung, dessen Inhalt sich nicht im Referat wiedergeben läfst. *Moraht.*

Chemische und physikalische Untersuchung von Portland-Cement, THOS. B. STILLMAN. (*Journ. amer. chem. Soc.* **15**, 181—190.)

Neue Methoden der Düngeranalyse, herausgegeben von EDWIN J. HAL (*Journ. amer. chem. Soc.* **15**, 217—221.)

Zusammenstellung kürzlich veröffentlichter Methoden.

Unterschied zwischen Eisen als Pyrit oder Oxyd für die Handel analysen von mineralischen Phosphaten, von H. H. B. SHEPHER (*The Analyst* **18**, 261—269.)

Verfasser weist auf die abweichenden Resultate hin, zu welchen die ve schiedenen Analytiker bei der Analyse von Mineralphosphaten gelangten, j nachdem sie auf den Umstand, daſs das Eisen in Form des schwerer lösliche Pyrits oder als Oxyd vorliegt, Rücksicht nehmen, oder nicht.

Piloty.

Mineralogie und Krystallographie.

Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat: Schönit und Kalium astrakanit, von J. K. VAN DER HEIDE. (*Zeitschr. physik. Chem.* 1? 416—430.)

Über einige Mineralien aus den Manganminen von St. Marcel, in Piemon Italien, von S. L. PENFIELD. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 288—29?

Die chemische Analyse des aus obigem Fundort stammenden Alurgits erg als wahrscheinliche Formel für das Mineral $R_2(AlOH)_2Si_4O_{11}$ (R zu gleichen Teil MgOH, K und sehr wenig H) oder, als Metasilikat geschrieben, $HR_2(AlOH)AlSi_4O$ Nach CLARKES Theorie (*diese Zeitschr.* **1**, 263) wäre es eine Verbindung folgen Moleküle im Verhältnis 1:1:

$$Al\begin{cases} Si_3O_8 \equiv H_3 \\ Si_3O_8 \equiv R_3 \\ Si_3O_8 \equiv Al \end{cases} \qquad Al\begin{cases} SiO_4 \equiv R_3 \\ SiO_4 \equiv \\ SiO_4 \equiv \end{cases}(AlOH)_3.$$

Der natriumreiche Pyroxen aus derselben Gegend, oder Jadeit, erwies von der Zusammensetzung:

Diopsid	$MgCa(SiO_3)_2$	28.8%
Jadeit	$NaAl(SiO_3)_2$	35.7%
Acmit	$NaFe(SiO_3)_2$	32.5%
?	$NaMn(SiO_3)_2$	3.0%

Der piemontesische Violan enthielt in 100 Teilen

Diopsid	$MgCa(SiO_3)_2$	90.8%
Jadeit	$NaAl(SiO_3)_2$	4.1%
Acmit	$NaFe(SiO_3)_2$	2.4%
?	$NaMn(SiO_3)_2$	2.7%

Moraht.

Mineralogische Notizen, von W. E. HIDDEN. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] 254—257.)

Beschreibung der seltenen Mineralien: Durchsichtiger Xenotim aus Alexan County, North Carolina, Jarosit aus den Jarilla Mts., Doña Ana Co., New Mexi

und grüner Xenotim aus dem Brindletown-Golddistrikt von Burke County, North Carolina. Von letzterem, der in heifser Salzsäure löslich ist, wird auch die chemische Analyse gebracht. *Moraht.*

Ein neuer Meteorit von Hamblen County, Tennessee, von L. G. Eakins. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **46**, 283—285.)

Der Meteorit bestand nach der Analyse zu gleichen Teilen aus Nickeleisen von der Zusammensetzung Fe 90.92 %, Ni 7.71 %, Co 0.80 %, P 0.19 %, S 0.04 % und Silikaten. Die in Salzsäure löslichen, sowie die in Salzsäure unlöslichen Silikatmengen besafsen die Zusammensetzung RAl_2SiO_6, und zwar entspricht bei ersteren R = Ca, Fe, bei letzteren R = Mg, Fe. *Moraht.*

Bücherschau.

Handbuch der Stereochemie, unter Mitwirkung von Paul Walden, herausgegeben von C. A. Bischoff. I. Band. Frankfurt am Main. Verlag von H. Bechold. Preis 14 Mark.

Obgleich die stereochemische Forschung sich bis jetzt besonders an dem Studium organischer Verbindungen entwickelt hat, dürfte die allgemeine Bedeutung, welche sie für die Entwickelung unserer Vorstellungen von den Atomen überhaupt besitzt, es rechtfertigen, wenn auch an dieser Stelle von dem obengenannten Werke Notiz genommen wird.

In den letzten Jahren sind zwar mehrere Monographien über Stereochemie erschienen, es fehlte aber an einem Werke, welches neben einer ausführlichen, die gesamte Litteratur heranziehenden Darstellung der stereochemischen Lehren auch das in zahlreichen Abhandlungen verstreute und eingestreute, experimentelle Material in gleicher Ausführlichkeit und in systematischer Anordnung darbot, das somit nicht nur als Lehr-, sondern auch als Handbuch dienen konnte. Der erste Teil eines solchen Werkes liegt in dem ersten Bande des Bischoffschen Handbuches vor uns. Nachdem, der historischen Entwickelung folgend, die zahlreichen Hypothesen und Theorien der Stereochemie im allgemeinen Teile behandelt worden sind, werden in der ersten Abteilung des speziellen Teiles die Beziehungen zwischen optischem Verhalten und räumlicher Anordnung der Atome erörtert, unter Anführung aller hierbei irgend in Betracht kommenden Verbindungen und Angabe aller für unseren Zweck wichtigen Konstanten. Die zweite Abteilung des speziellen Teiles, dessen Anfang noch in dem vorliegenden Bande enthalten ist, bringt eine Zusammenstellung aller geometrisch isomeren Verbindungen in systematischer Anordnung.

Bei der übersichtlichen Anordnung des Stoffes und der Vollständigkeit der Litteraturangaben wird das Werk jedem Chemiker hochwillkommen sein.

Johannes Thiele.

Darstellung von Chlor- und Salzsäure, unabhängig von der Leblanc-Soda-Industrie. Eine Zusammenstellung der in Vorschlag gebrachten Verfahren, von N. Caro. Mit 33 Figuren. Berlin 1893. Robert Oppenheim. (Gustav Schmidt.) Preis 3 Mark.

Es sind ungefähr 140 Darstellungsweisen von Chlor in vorliegendem Buche zusammengefafst, das die vielen diesbezüglichen Arbeiten in übersichtlicher Form

wiedergiebt. Diese Zusammenfassung wird deshalb für viele technische Kreise ein praktisches Hülfsmittel darbieten. *Krüfs.*

Anleitung zu elektrochemischen Versuchen, von Dr. FELIX OETTEL. *Mit* 26 Figuren im Text. Freiberg i. S. Verlag von Craz & Gerlach. (*Joh.* Stettner.) Preis 4 Mark.

Diese Anleitung ist wesentlich für den in der Praxis stehenden Chemiker bestimmt und nicht als Lehrbuch für Studierende zu betrachten. Im einleitenden Abschnitte über Beschaffung, Messung und Regulierung des Stromes ist auch in diesem Buche auf die Vorzüge der Accumulatoren vor den Batterien im allgemeinen hingewiesen. An dieses erste Kapitel schliefsen sich an: Besprechung der instrumentellen Hülfsmittel bei elektrochemischen Versuchen, der allgemeinen Erscheinungen bei der Elektrolyse. Ferner sind einige Vorversuche, sowie die Berechnung des Kraftbedarfes geschildert, worauf ein „praktischer Teil“, sowie Tabellen folgen. Es ist die Anleitung durchweg vom Standpunkte des technischen Chemikers, und zwar in vorzüglicher und klarer Weise gegeben, so dafs dieses kleine Werk in manchen chemischen Fabriken und in Hüttenwerken sehr willkommen sein wird. *Krüfs.*

Physikalisch-chemische Tabellen, unter Mitwirkung von Dr. C. BARUS, BLASCHKE, Dr. E. HEILBORN, Prof. Dr. H. KAYSER, Dr. E. LESS, Dr. L. LÖWENHERZ (†), Dr. W. MARCKWALD, Prof. Dr. G. NEUMAYER, Dr. E. RIMBACH, Dr. K. SCHEEL, Dr. O. SCHÖNROCK, Dr. F. SCHÜTT, Dr. H. TRAUBE, Dr. W. TRAUBE, Dr. B. WEINSTEIN, herausgegeben von Prof. Dr. H. LANDOLT und Prof. Dr. R. BÖRNSTEIN. Zweite, stark vermehrte Auflage. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1894. Preis geb. 24 Mark.

Die LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen sind seit zehn Jahren der beste Ratgeber zum Nachschlagen physikalisch-chemischer Konstanten gewesen, so dafs dieselben dem Referenten beim chemischen Arbeiten fast unentbehrlich erscheinen. Auch bedarf es keines Hinweises auf den Wert dieser Tabellen; derselbe ist allseitig anerkannt. Es soll jedoch nicht verfehlt werden, auch an dieser Stelle auf das Erscheinen der zweiten Auflage aufmerksam zu machen; es schliefst dieses wertvolle Werk, das in der ersten Auflage die bis zum Jahre 1883 erschienene Litteratur berücksichtigte, jetzt alle bis 1893 veröffentlichten, wirklich wichtigen, physikalisch-chemischen Daten ein. Bei der aufserordentlichen Entwickelung der physikalisch-chemischen Forschung im letzten Jahrzehnt ist somit eine grofse Vermehrung des für die Tabellen vorliegenden Materiales und daher eine Vergröfserung des Umfanges der Tabellen eingetreten. *Krüfs.*

Sachregister.

Herausgegeben von C. Friedheim, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

W.

Z.

Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

A.

B.

C.

D.

E.

M.

N.

O.

S.

Z.

Zeitschrift

für

norganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

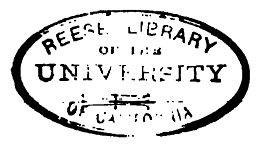
Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,
Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,
Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,
mpel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,
ge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg,
Meyer-Heidelberg, L. Mond-London, L. F. Nilson-Stockholm,
Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Tübingen,
Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London, Cl. Winkler-Freiberg
und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss

in München.

Sechster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1894.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Referate.

Zur Reinigung des Thoroxyds.

Von

C. Böttinger.

Der vor einiger Zeit verstorbene Dr. Heinrich Orth arbeitete letzt in meinem Laboratorium über das Auer'sche Gasglüh- cht. Diese Arbeit erforderte die Reinigung der seltenen Erden. s fand Herr Dr. Orth, dafs die Beobachtung von Bahr[1], nach r sich oxalsaures Wasiumoxyd in warmem oxalsaurem Ammoniak einer durch Säuren fällbaren Flüssigkeit löst, zur völligen eindarstellung der Thorerde benutzt werden kann. Stärkste Salz- ure fällt nämlich jene Lösung und man erzielt beim Veraschen s Niederschlags ein absolut weifses und reines Oxyd. Letzteres igt sich, wenn es in der unten erwähnten Weise mit Schwefel- ure behandelt und das mit Salzsäure gereinigte, mit Wasser ge- schene, ausgerungene und getrocknete Gewebe mit der erzielten sung getränkt, ausgedrückt, getrocknet, verascht und geglüht wird, der Farbe der Flamme und der Asche. Letztere ist rein weifs. as Oxyd, welches aus dem nach der gewöhnlichen Weise dar- stellten Oxalat gewonnen wird, liefert, in gleicher Weise verwendet, ne unreine Flammenfarbe und eine bräunlich gefärbte Asche.

Lösungen, mit welchen das Gewebe getränkt wird, lassen sich B. nach folgenden Angaben bereiten:

Oxalsaure Thorerde und Magnesiumsulfat werden im Molekular- rhältnis mit einander gemischt und verascht. Der Rückstand wird it konzentrierter Schwefelsäure übergossen, die überschüssige Säure geraucht. Auf Zusatz von Wasser löst sich nunmehr Magnesium- lfat und ein Teil des Thoriumsulfats. Der ungelöst bleibende Rest es letzteren bildet mit der Lösung nach einiger Zeit eine Art Milch, welcher sich Cersulfat auflöst. Es kann auch zu der Lösung des horiums und Magnesiums in konzentrierter Schwefelsäure Zirkon- ulfat und etwas nicht zu starke Schwefelsäure gesetzt und die über- chüssige Schwefelsäure dann abgeraucht werden. Der Rückstand öst sich vollkommen in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, die rzielte Flüssigkeit löst Cersulfat auf.

Chem. Tech.-Untersuchungslab. Privat. Darmstadt, 14. December 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1893.

[1] Gmelin-Kraut II. 1, 684.

Über endothermische Reaktionen, verursacht durch mechanische Kraft.

Zweite Abhandlung.

Umwandlungen von Energie durch gleitenden Druck.

Von

M. CAREY LEA.[1]

Über die Beziehungen der zwei Arten von Energie, der mechanischen und chemischen, zu einander ist sehr wenig, wenn überhaupt etwas bekannt. Im zweiten Bande seines Lehrbuches bemerkt OSTWALD, dafs hierüber „fast nichts" bekannt sei.[2]

Es giebt eine Reihe bekannter Fälle, bei denen scheinbar die mechanische Energie in chemische Energie umgewandelt wird — fulminursaure Salze, Jodstickstoff und andere Substanzen explodieren durch Stofs — doch braucht man wohl kaum erst darauf hinzuweisen, dafs alle diese Reaktionen exothermisch sind und dafs der äufsere Anstofs nur dazu dient, sie hervorzurufen. Wäre dieser Anstofs nicht erst nötig, so wären solche Verbindungen überhaupt nicht existenzfähig. Würde man derartige Reaktionen als wirkliche Umwandlungen von Energie auffassen, so würde folgerichtig kein Verhältnis zwischen Ursache und Wirkung bestehen; denn der Stofs, der hinreicht, um eine Spur eines fulminursauren Salzes zur Explosion zu bringen, kann zugleich eine unbegrenzte Quantität in die Luft sprengen, und der Funke, der ein Korn Schiefspulver entzündet, bringt ebenso gut ein Pulvermagazin zur Explosion.

Es steht demnach zweifellos fest, dafs keine wirkliche Umwandlung mechanischer Energie in chemische bisher bekannt ist. Die meisten Handbücher berühren diesen Gegenstand überhaupt nicht, nur Dr. HORSTMANN erörtert die Frage in seiner theoretischen Chemie, dem ersten Bande der letzten Ausgabe von GRAHAM OTTO's Chemie. Seine Ansichten hierüber sind so bezeichnend, dafs ich einige Sätze wörtlich anführen will, indem ich das besonders im Druck hervorhebe, worauf ich mich speziell beziehe.

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von A. ROSENHEIM.

[2] „Andererseits ist von dem Verhältnis zwischen mechanischer und chemischer Energie fast nichts bekannt." Wenige Zeilen weiter wird diese Bemerkung mit Nachdruck wiederholt. Lehrbuch, zweite Ausgabe II, 12.

„Man mufs nach alledem annehmen, dafs wirklich durch grobmechanische Eingriffe der molekulare Bau gewisser chemischer Verbindungen erschüttert und zum Einsturz gebracht werden könne. Dies wird allerdings nur möglich sein bei Verbindungen, in deren Molekülen die Anordnung der Atome einem stabilen Gleichgewichte nicht entspricht, wo also die chemischen Kräfte selbst schon das Bestreben haben, aus den Bestandteilen der bestehenden Verbindung einfachere, beständigere Verbindungen zu bilden. Denn man kann nicht annehmen, dafs durch den mechanischen Eingriff selbst chemische Veränderungen zu stande kommen.“[1]

In einem anderen Kapitel sagt er mit gleichem Nachdruck:

„Durch mechanische Mittel allein kann ein Vorgang gegen das Streben der chemischen Kräfte nicht hervorgebracht werden. Durch Stofs oder Schlag läfst sich wohl das Molekulargebäude chemischer Verbindungen soweit erschüttern, dafs den chemischen Kräften freies Spiel wird; aber gegen diese Kräfte vermögen wir die Atome mechanisch nicht zu trennen oder in bestimmter Art zu verbinden.“[2]

Diese Aussprüche eines hervorragenden Chemikers zeigen wohl zur Genüge, was man bisher von der Möglichkeit hielt, mechanische Energie in chemische überzuführen.

In meiner ersten Abhandlung[3] habe ich, wie ich glaube, mit Erfolg qualitativ nachgewiesen, dafs es möglich ist, wirklich endothermische Reaktionen durch mechanische Kraft hervorzubringen. In der vorliegenden Abhandlung werde ich eine gröfsere Zahl solcher Reaktionen anführen und in einem Falle auch quantitative Resultate vorweisen, wenigstens insofern als es mir möglich war, das Reaktionsprodukt in wägbaren Mengen zu erhalten.

In dem ersten Teile wurden Zersetzungen beschrieben, die durch einfachen Druck allein hervorgebracht waren; Verbindungen, die durch exothermische Reaktionen sich gebildet hatten und demgemäfs nur durch einen Aufwand von Energie gespalten werden konnten, wurden zersetzt. Die Untersuchung hätte vielleicht auf eine noch viel gröfsere Reihe von Verbindungen ausgedehnt werden können. Doch da zeigte sich, dafs die Wirkung der Kraft bei Anwendung von gleitendem Drucke so ungeheuer verstärkt wurde, dafs eine

---

[1] Seite 350.
[2] Seite 594.
[3] *Diese Zeitschr.* 5.

Zersetzung, die durch Druck allein erst durch eine Kraft v
hunderttausenden von Pfunden hervorgerufen wurde, dann all
durch die Kraft der Hand bewirkt werden konnte, ja sogar, d
Zersetzungen, die selbst unter Einwirkung des stärksten Druck
nicht vor sich gingen, sich bei Anwendung des gleitenden Druck
ohne Schwierigkeit vollzogen.[1]

I.

Bereits in einer früheren Veröffentlichung über die Zersetzu
der Silberhalogenverbindung durch mechanische Kraft habe ich
wähnt, dafs, sowie man Silberchlorid in einem Mörser stark z
reibt, sowohl der Mörser wie das Pistill mit einer tief purpu
farbigen, glänzenden Schicht (Photochlorid) überzogen wird, u
dafs dieses eine teilweise Reduktion des Silberchlorids anzei

---

[1] Man hätte ohne Schwierigkeit weit gröfseren Druck hervorbringen könn
als ich ihn in meiner ersten Abhandlung beschrieben habe, und zwar w
das mit Hilfe einer Differentialschraube gelungen. Ich beabsichtigte hie
eine Schraube von 40 bezw. $39^1/_2$ Windungen auf 10 Zoll anzuwenden. I
mechanische Effekt dieser Vorrichtung entspräche dem einer einfachen Schrau
von 320 Windungen per Zoll, wenn ein derartiges Instrument von vollstän
fester Konstruktion überhaupt möglich wäre. Hierbei bedürfte es 40 vol
Umdrehungen um die Mutter, um $^1/_8$ Zoll vorwärts zu bewegen.

Diese Anordnung ergiebt folgende Vergleichszahlen mit der früher an
wandten. Um bei jener die Schraubstockbacken um einen Zoll einander näh
zu rücken, mufste der Punkt des Hebels, an dem die Kraft wirkte, eine Strec
von 113·1 Fufs durchlaufen. Dies Verhältnis: 1 Zoll zu 113·1 Fufs = 1 : 1357
giebt den Wirkungswert des Instrumentes an.

Um andererseits bei der Doppelschraube die Mutter um $^1/_8$ Zoll vorwä
zu bewegen, mufste das Ende des zwei Fufs langen Hebels eine Strecke v
500 Fufs zurücklegen; dies entspricht dem Verhältnis von einem Zoll zu mehr
$^3/_4$ Meilen. Da der Kreisumfang, den der Hebel durchläuft, annähernd $12^1/_2$ F
beträgt und die Schraube 40 Umdrehungen machen mufs, um die Mutter $^1/_8$ Z
vorwärts zu bewegen, so erhält man das Verhältnis ein Zoll zu 4000 Fufs, glei
1 : 48000, für den Wirkungswert dieser Vorrichtung. Wenn also zwei Ma
an dem Ende des Hebels, jeder mit einer Kraft von 100 Pfunden ziehen,
beträgt der Druck auf die Mutter (abgesehen von dem durch Reibung e
stehenden Verlust) 9600000 Pfunde; doch kann man denselben durch Anw
dung eines 4 Fufs langen Hebels leicht verdoppeln.

Eine derartige Vorrichtung wäre mithin gut anwendbar und besteht
einzige Schwierigkeit darin, eine hinlänglich solide Konstruktion, die der A
spannung Widerstand leistet, zu erhalten. Ich habe Zeichnungen des Appara
angefertigt, dann aber die Sache aufgegeben, als ich beobachtete, eine wie v
gröfsere Wirkung der gleitende Druck bei der Überführung mechanischer
chemische Energie ausübte.

Seitdem hat sich gezeigt, dafs es keine wirksamere Methode giebt, den gleitenden Druck anzuwenden, und dafs so eine grofse Zahl ganz beständiger chemischer Verbindungen, die in exothermischen Reaktionen entstanden sind, gespalten werden können. Mörser und Pistill müssen sehr solide aus unglasiertem Porzellan hergestellt sein. Bei Anwendung von Metall wäre eine Einwirkung desselben auf die angewendeten Substanzen zu befürchten und bei Achatmörsern kann nicht genügender Druck ausgeübt werden. In vielen Fällen hängt nämlich der Erfolg von dem Hervorbringen eines grofsen Druckes auf das Pistill ab. Daher ist es auch durchweg erforderlich, dafs nur wenig Substanz auf einmal in Arbeit genommen wird; denn sowie eine gröfsere Menge angewendet wird, ballen sich die Partikelchen zusammen und entziehen sich so der Einwirkung des Druckes. Ohne Zweifel sind deshalb die so deutlich zu Tage tretenden Ergebnisse, die auf diesem Wege gewonnen werden können, bisher der Beobachtung entgangen.

Hat man demgemäfs eine geringe Menge, etwa einige Decigramm der Substanz in den Mörser gebracht, so mufs man sie zunächst in dünner gleichmäfsiger Schicht auf dem Boden und an den Wänden des Mösers verteilen; dann setzt man das Pistill mit möglichst grofser Kraft in rotierende Bewegung.

Natriumgoldchlorid. Goldsalze eignen sich besonders gut zu diesen Versuchen, da eine vollständige Reduktion eintritt, metallisches Gold entsteht und durch Wägung desselben der Betrag der Reduktion festgestellt werden kann. Weiter unten bei Versuch 3 wird sich zeigen, dafs dieselbe 4 % des angewendeten Goldes übersteigen kann.

1) 2 bis 3 dg Goldchlorid ergaben bei mäfsigem Zerreiben 1,8 mg metallisches Gold. Bei der Einwirkung des Pistills ging die gelbe Farbe des Salzes allmählich in ein Olivengrün über. Bei Zusatz von Wasser löste sich die unzersetzte Substanz und es verblieb ein feines purpurfarbiges Pulver, metallisches Gold. Die Purpurfarbe des Goldes, statt der sonst gewöhnlich auftretenden braunen Farbe, erklärt die Olivenfärbung des Reaktionsproduktes, da Gelb und Purpur zusammen eine olivengrüne Farbe ergeben.

2) Angewandt 0.5 g des Salzes. Dasselbe war neutraler, als die vorige Probe und daher auch leichter reduzierbar. Halbstündiges Reiben reduziert 9.2 mg Gold.

3) Eine ähnliche Behandlung einer gleichen Menge des Chlorides ergab die Ausscheidung von 10.5 mg Gold.

Diese Mengen erscheinen auf den ersten Blick recht k
doch mufs man daran denken, dafs einerseits notwendigerweise
luste an Kraft eintreten, andererseits das Arbeitsäquivalent
chemischen Energie sehr grofs ist. Im vorliegenden Falle s
sich die Sache folgendermafsen: THOMSEN fand für das Wä
äquivalent von Goldchlorid bei der Entstehung aus Gold und C
22.8 grofse Kalorien. Ist das Atomgewicht des Goldes 197
entwickelt ein Gramm Gold bei der Bildung des Chlorides 1
kleine Kalorien, oder Wassergrammgrade, die nach ROWLANDS
finition 49288.2 Grammmetern = $4.83 . 10^9$ Ergs = 483 Joules
sprechen.

Die geringe Menge Goldes, die beim Versuche 3 reduziert wu
10.5 mg, würde bei der Bildung von Goldchlorid 1.215 Wassergra
grade Wärme erzeugen, die einem Arbeitsäquivalent von 518 Gra
metern entsprechen. Da Wärme eine niedrigere Form der Energie
so würde in Wirklichkeit ein Übergang zu einer höheren Form
Verlust nicht möglich sein. Man sagt demgemäfs richtiger,
die Menge Energie, die 518 g ein Meter hoch hebt, einer Wä
von 1.215 Wassergrammgraden entspricht, die bei dem Übergang
10.5 mg Gold in Goldchlorid entwickelt wird. Folglich stellt
Arbeit, 518 Grammmeter, den Betrag an mechanischer Energie
der bei dem Versuche 3 in chemische Energie umgewandelt

Bei der Ausführung dieser und der folgenden Reaktionen
leidet die mechanische Energie offenbar keine intermediäre
wandlung in Wärme. Schnelles Bewegen ist nicht notwen
nur starker Druck zugleich mit Bewegung ist erforderlich,
braucht letztere nicht beschleunigt zu sein. Weder der Mö
noch das Pistill wurden merklich warm. Die Arbeit braucht
unausgesetzt ausgeführt zu werden, sondern kann beliebig oft un
brochen werden. Entscheidende Schlüsse lassen sich jedoch
den Fällen ziehen, bei denen auf diesem Wege Zersetzungen her
geführt wurden, die durch Wärme nicht hervorgerufen w
den können. So wurde beispielsweise Quecksilberchlorid,
weiter unten ausgeführt wird, teilweise zu Calomel reduziert
der Hitze sublimiert es jedoch ganz unzersetzt, und ebenso

[1] In Wirklichkeit würde die notwendige Menge von Energie e
gröfser sein, da das thermochemische Bildungsäquivalent von Natriumgoldch
das des Goldchlorides etwas übertrifft. Ich konnte zwar keine Bestimm
desselben auffinden, zog aber doch die Anwendung dieses Salzes der des G
chlorides vor, da es beständiger und neutraler als dieses ist.

hält sich Quecksilberchlorür. Die drei Silberhalogenverbindungen schmelzen unverändert bei Rotglut. Analoge Schlüsse lassen sich auch aus anderen Reaktionen ziehen.

Die Resultate wurden in einer vollständig staubfreien Atmosphäre erhalten, so daſs auch dieser reduzierende Einfluſs ganz ausgeschlossen war.

Quecksilberchlorid. Eine Probe, die mit Ammoniak nicht die geringste Dunkelfärbung ergab, wurde in der eben beschriebenen Art mit einigen Unterbrechungen, im ganzen 15 Minuten lang, gestoſsen. Wurde sie nunmehr mit Ammoniak befeuchtet, so trat eine ganz auffällige Graufärbung auf.

Diese Reaktion ist sehr interessant. In der ersten Abhandlung hatte ich angeführt, daſs man Quecksilberchlorid einem Drucke von ungefähr 70000 Atmosphären aussetzen konnte, ohne daſs eine Veränderung eintrat. Hier zeigt sich deutlich, daſs ein Druck von noch nicht 100 Pfunden die Zersetzung hervorruft, wenn er nur mit Bewegung vereint ist, ein Beweis für die so viel gröſsere Wirkung des gleitenden Druckes, verglichen mit dem einfachen Drucke. Noch mehr. Der gleitende Druck bringt, wie schon eben erwähnt, Zersetzungen zu Stande, die Wärme nicht hervorrufen kann.

Queksilberchlorür. Wurde Calomel stark im Mörser zerrieben, so wurde es erst gelb und dann später schwarz.

Mineral-Turpeth. $3\,HgO.SO_3$ wird ziemlich langsam reduziert.

Quecksilberoxychlorid. $2\,HgO.HgCl_2$ wurde durch Fällen von Sublimat mit saurem Kaliumcarbonat erhalten und zeigte folgendes Verhalten. Bei leichtem Reiben wurde es braunrot und dann bei stärkerem Drucke mit bemerkenswerter Schnelligkeit schwarz.

Quecksilberjodid zeigte Spuren von Schwarzfärbung.

Quecksilberoxyd. Dieser Körper ist der Reibung gegenüber viel reaktionsfähiger als bei einfachem Drucke. Besonders an den Wänden des Mörsers wurde er ganz schwarz. Die Schicht der Substanz muſs dünn sein, sonst wird nur geringer Erfolg erzielt.

Platinchlorid wurde allmählich aber deutlich dunkler und schlieſslich schwarz.

Ammoniumplatinchlorid verhielt sich ebenso.

Weinsaures Silber. Wurde die Substanz in dünner Schicht im Mörser ausgebreitet, so hinterlieſs jeder kräftige Strich des Pistills eine schwarze Linie. Dies Verhalten bildet einen scharfen

Gegensatz zu der vollständigen Widerstandsfähigkeit der Su gegen einfachen Druck.

Silbercarbonat. Ähnliche Einwirkung.

Citronensaures Silber wird sehr leicht geschwärzt.

Oxalsaures Silber mindestens ebenso leicht.

Arsensaures Silber fast ebenso leicht.

Schwefligsaures Silber. Sichtbare und allmählich sende Wirkung nach fünf Minnten. Sehr wohl erkennbar.

Salicylsaures Silber. Kein anderes Silbersalz sche leicht reduzierbar zu sein wie dieses. Jeder starke Stoſs m Pistill hinterläſst einen braunen Fleck.

Orthophosphorsaures Silber wird leicht angegriff das Phosphat hinlänglich reduziert, so löst man die unang Substanz mit Ammoniak heraus. Der schwarze Rückstand, gewaschen, löst sich leicht in Salpetersäure und die Lösun mit Salzsäure eine weiſse Trübung.

Ferricyankalium. Wird ein kleiner Krystall des rei stark im Mörser gerieben, so nimmt er teils eine braune blaue Farbe an. Die Menge der angewandten Substanz m allen angeführten Fällen klein sein, höchstens 2 bis 3 D Setzt man etwas destilliertes Wasser hinzu, so hinterbleib unlösliches Pulver und die Lösung giebt mit Eisenalaun Blaufärbung. Dies beweist, daſs die Zersetzung eine zw Der Versuch ist überzeugend und lässt sich leicht dur

II.

Diese Art der mechanischen Energie, den gleit kann man auch zur Erzielung endothermischer Un anderer Weise anwenden. Eine sehr einfache und wirkungsvolle Methode ist die, den Druck durch eine zuüben. Reines starkes Papier tränkt man, wenn löslich ist, mit einer Lösung derselben, oder bestreic es mit einem unlöslichen Körper zu thun hat, mit angemachten Paste. Das Papier wird sorgfältig ge Glasplatte ausgebreitet und nun zeichnet man m Enden rundgeschmolzenen Glasstabe Buchstaben d so stark wie möglich aufdrückt, ohne das Papier

Vor mehr als zwanzig Jahren gelang es mir Zeichen, die in dieser Weise auf empfin Häutchen, als unsichtbare Zeichnung

äuren.

normale Alkali-

Löwy.)

nadate[1] ist u. a.
g von Vanadinpent-
Sättigungsstufe der
nthaltenden Produkte
andere Säure, dem
Vanadat mit dem neu
Wolframat zu Doppel-
tt.
eichung
$3(R_2O, 4WO_3)$
olframat und Trivanadat.
dem Parawolframat die

$O, 12WO_3, 3V_2O_5$
olframtrivanadate"
$O, 12WO_3, 3V_2O_5$
o wie die Metawolframate,
d die Doppelsalze der Para-
n gewöhnlichen Wolframaten

i die durch obige Gleichung
ür die Parawolframtrivanadate
ergebende Molekulargröfse zu

$V_2O_5 = 5R_2O, 12WO_3 + R_2O, 3V_2O_5$,
sich wohl möglich erwies, die
es Zusammenbringen der Kom-

1530.

trocknet war, zeigte sehr deutlich die Reaktion. (Quecksilberoxyd scheint lichtempfindlich zu sein.)

Mineral-Turpeth. Quecksilberoxydsulfat wurde unter Zusatz von Schwefelsäure in Wasser gelöst. Papier wurde mit der Lösung durchtränkt, fast ganz getrocknet und dann wieder ausgewaschen. Es zeigte nunmehr nur mäfsig die Reaktion, doch traten die Zeichen hervor, sowie Ammoniak angewendet wurde.

Eisenammoniakalaun. Mit Alaunlösung durchtränktes und getrocknetes Papier wurde markiert und in Ferricyankaliumlösung getaucht. Die Zeichen wurden blau und bewiesen so die teilweise Reduktion des Eisenoxydsalzes.

Es liegt auf der Hand, dafs die Wirkung des gleitenden Druckes sehr viel stärker sein mufste, als die des einfachen Druckes. Denn wahrscheinlich ist, dafs einfacher Druck nur dann Zersetzung hervorbringen kann, wenn das Produkt dichter ist, mithin gröfseres spezifisches Gewicht hat, als die Ausgangssubstanz. Bei dem gleitenden Druck verhält sich das ganz anders. Alle Materie befindet sich im Zustand der Vibration und es ist leicht begreiflich. dafs die gewaltsame Reibung einer harten Substanz die Vibration steigert, ähnlich wie ein straffer Bogen eine gespannte Saite. Die Elastizität und die Spannung der Atome sind nun aber viel gröfser als die irgend einer gespannten Saite, und so mag die gesteigerte Vibration wohl dazu ausreichen, das Molekül zu zertrümmern.

Der Übergang von Licht, Wärme und Elektrizität in mechanische Energie, und umgekehrt, sind wohlbekannte Thatsachen. Dafs mechanische in chemische Energie übergehen kann, ist durch die vorliegenden Abhandlungen bewiesen. Die umgekehrte Überführung des Chemismus in mechanische Energie ist von industriellem Gesichtspunkte aus bei weitem das wichtigste chemische Problem, das noch der Lösung harrt. Doch ist es durchaus nicht sicher, ob eine solche Umwandlung praktisch möglich ist. Wenigstens scheint es wahrscheinlich, dafs eine Verbesserung unserer Methode, Arbeit aus dem Chemismus der Kohle zu erzeugen, darauf hinzielen mufs, an Stelle der Wärme Elektrizität als Vermittler einzusetzen.

Philadelphia, Oktober 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1893.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

VIII. Mitteilung.

Die Wolframvanadate.

Ceil II: Verhalten der Alkaliparawolframate gegen normale Alkalivanadate.

(Experimentell bearbeitet von ERNST LÖWY.)

In der ersten Mitteilung über Wolframvanadate[1] ist u. a. ιusführlich gezeigt worden, dafs durch Einwirkung von Vanadinpent-·xyd auf Wolframate der Alkalien, je nach der Sättigungsstufe der etzteren, verschiedene, beide Säuren und Basis enthaltenden Produkte tets dadurch entstehen, dafs jenes, wie jede andere Säure, dem Volframat Basis entzieht, und das gebildete Vanadat mit dem neu ebildeten oder ursprünglich vorhandenen Wolframat zu Doppelılzen der verschiedensten Art zusammentritt.

So entsteht beispielsweise nach der Gleichung

$$5R_2O,\ 12WO_3 + 3V_2O_5 = R_2O,\ 3V_2O_5 + 3(R_2O,\ 4WO_3)$$

ιs Parawolframat und Vanadinsäure Metawolframat und Trivanadat, ıd das letztere kann nun entweder mit dem Parawolframat die g. „Parawolframtrivanadate“

$$5R_2O,\ 12WO_3 + R_2O,\ 3V_2O_5 = 6R_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5$$

er mit dem Metawolframat die „Metawolframtrivanadate“

$$3(R_2O,\ 4WO_3) + R_2O,\ 3V_2O_5 = 4R_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5$$

.den, von denen die letzteren, ebenso wie die Metawolframate, rch Säuren nicht fällbar sind, während die Doppelsalze der Paraihe das entgegengesetzte Verhalten, den gewöhnlichen Wolframaten tsprechend, zeigen. —

Führte schon dies Verhalten und die durch obige Gleichung ranschaulichte Bildungsweise dazu, für die Parawolframtrivanadate e durch die Analysen sich direkt ergebende Molekulargröfse zu :rdreifachen

$$3(2R_2O,\ 4WO_3,\ V_2O_5) = 6R_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5 = 5R_2O,\ 12WO_3 + R_2O,\ 3V_2O_5,$$

ı noch mehr der Umstand, dafs es sich wohl möglich erwies, die arawolframtrivanadate durch direktes Zusammenbringen der Kom-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1505—1530.

ponenten (Parawolframat und Trivanadat) zu gewinnen, während eine der einfachsten Formeln $2R_2O, 4WO_3, V_2O_5$ entsprechende Synthese aus den Körpern $R_2O, 4WO_3$ und R_2O, V_2O_5, der Auffassung als Doppelsalz von Metawolframat und normalem Vanadat entsprechend, nicht gelang:[1]

Beim Zusammenbringen dieser beiden ungefärbten Verbindungen tritt eine intensive Rotfärbung der Lösung ein, die darauf zurückzuführen ist, dafs dem Vanadat durch das Metawolframat Basis entzogen, jenes in rotgefärbtes saures Vanadat, dieses in weniger saures Wolframat übergeführt wird und somit etwa aus $3(R_2O, 4WO_3)$ und $3(R_2O, V_2O_5)$ werden könnte: $5R_2O, 12WO_3+R_2O, 3V_2O_5$, d. h. das Parawolframtrivanadat.

In der That bildet sich dasselbe hierbei, aber nur in verschwindendem Mafse: Vorwiegend entsteht eine andere, intensiv feuerrot gefärbte, viel besser, als jenes krystallisierende und in ihrem Verhalten gegen Metallsalze[2] davon scharf zu unterscheidende Verbindung[3] $5R_2O, 6WO_3, 3V_2O_5+38aq, (R=Na)$, die als Doppelsalz $3(R_2O, 2WO_3)+2R_2O, 3V_2O_5$, d. h. als Diwolframsesquivanadat zu betrachten ist.

Die Entstehung unter den geschilderten Versuchsbedingungen ist ohne weiteres verständlich: Wenn dem Vanadat Basis entzogen wird und das Metawolframat diese aufnimmt, braucht das letztere nicht nur in Parawolframat überzugehen:

$$3(R_2O, 4WO_3)+2R_2O=5R_2O, 12WO_3,$$

sondern es kann auch nach der Gleichung

$$3(R_2O, 4WO_3)+3R_2O=6R_2O, 12WO_3=6(R_2O, 2WO_3)$$

Diwolframat entstehen, welches sich mit entstehendem Sesquivanadat zu dem neuen Doppelsalze vereinigt. —

Es ist des weiteren gezeigt worden, dafs dieser Körper immer dann entsteht, wenn irgend ein saures Wolframat und normales Vanadat aufeinander einwirken und es ist schon darauf hingewiesen worden, dafs — die Versuche wurden bisher an den Natronsalzen durchgeführt — auch bei den Kali- und Ammonsalzen ähnliche Umsetzungen eintreten, die zu den mannigfachsten Produkten führen.[4]

---

[1] l. c. 1512, 1513.

[2] Die Parawolframtrivanadate werden z. B. durch $AgNO_3$ nicht, das hier entstehende Doppelsalz durch dasselbe sofort gefällt.

[3] l. c. 1527.

[4] l. c. 1528.

I. Einwirkung von Parawolframaten auf normale Vanadate.

A. a. Natriumparawolframat und Natriumvanadat.

Am bequemsten erhält man das Diwolframsesquivanadat aus ›rmalem Vanadat und Natriumparawolframat:

Die Reaktion mufs, wie erwähnt, derartig verlaufen, dafs dem steren Basis entzogen, jenem diese zugeführt wird: Entsteht hierbei iwolframat, so hat man sich dieselbe folgendermafsen vorzustellen:

$$\underbrace{5Na_2O,\ 12WO_3(+28aq)}_{3598} + \underbrace{7(Na_2O,\ V_2O_5)}_{2244,_4} =$$

$$\underbrace{\overbrace{6Na_2O,\ 12WO_3 + 2(2Na_2O,\ 3V_2O_5)}}$$

$$2[3(Na_2O,\ 2WO_3) + (2Na_2O,\ 3V_2O_5)] + 2Na_2O,\ V_2O_5.$$

Demgemäfs wurden 135 g Parawolframat in heifsem Wasser ›löst und auf dem siedenden Wasserbade mit 83 g Vanadat ver›tzt, wobei sich die Lösung intensiv rotgelb färbte, und zwar in er Hitze stärker, als in der Kälte. Die stark alkalisch reagierende ösung wurde auf dem Wasserbade etwas eingedampft und über chwefelsäure fraktioniert auskrystallisiert. Nachdem sich mehrere nschüsse des Diwolframsesquivanadates gebildet hatten, ging die ärbung unter Zunahme der alkalischen Reaktion ins Gelbe über, › bildeten sich in mehreren Anschüssen weifsliche Krystallblättchen, e durch anhaftende Mutterlauge schwach gelb gefärbt waren, aber ırch Abpressen zwischen Filtrierpapier rein weifs erhalten wurden, orauf schliefslich die Mutterlauge zu einem Syrup eindunstete.

1. Das Natriumdiwolframsesquivanadat.

Dasselbe bildet rhomboedrische Krystalle von der Farbe des aliumbichromats, die, aus der Mutterlauge erhalten, schichtenrmig angeordnet sind, beim Umkrystallisieren jedoch in einzelnen t ausgebildeten Individuen erhalten werden, die eine Grösse von er 1 cm Seitenlänge erreichen können. Beide Formen sind jedoch lentisch.

Analysen-Resultate:

1.1746 g[1]		verloren beim Glühen	0.2742 g	= 23.38 %	H_2O
0.4294 g		„ „ „	0.1005 „	= 23.40 %	„
0.4784 „		„ „ „	0.1120 „	= 23.41 %	„
0.6144 „		„ „ „	0.1435 „	= 23.35 %	„
*1.1216 „	ergaben		0.2728 g Na_2SO_4	= 10.62 %	Na_2O
*0.9897 „	„		0.2357 „ „	= 10.39 %	„
*0.9521 g[1]	„		0.2302 „ „	= 10.56 %	„

[1] Nicht umkrystallisiertes Material.

*1.1216 g	ergaben nach Trennung von V_2O_5	0.5306 g = 47.30 %	WO_3
*0.9897 „	„ „ „ „ „	0.4697 „ = 47.45 %	„
*0.9521 g[1]	„ „ „ „ „	0.4533 „ = 47.60 %	„
*1.6037 g	„ „ „ „ „	0.7624 „ = 47.54 %	„
*1.1216 „	„ „ „ „ WO_3	0.2120 „ = 18.90 %	V_2O_5
*0.9897 „	„ „ „ „ „	0.1842 „ = 18.61 %	„
*1.6037 „	„ „ „ „ „	0.2994 „ = 18.57 %	„
0.2521 „	„ bei Destillation mit HCl	0.04687 „ = 18.59 %	„
0.2986 „	„ „ „ „ „	0.05563 „ = 18.63 %	„

Demnach:

	Na_2O	WO_3	V_2O_5	H_2O
% im Mittel:	10.52	47.47	18.66	23.38
Molekular-Verhältnis:	1.69	2.04	1.02	12.9
	= 1.65	2	1	12.6
	= 5	6	3	38

für		berechnet	gefunden					
			a	b	c.	d.	e.	f.
$5Na_2O$	(310)	10.56 %	10.42	10.39	10.56	—	—	—
$6WO_3$	(1392)	47.45 %	47.30	47.45	47.60	47.54	—	—
$3V_2O_5$	(547.2)	18.65 %	18.90	18.61	—	18.57	18.59	18.63
$38H_2O$	(684)[2]	23.34 %	— 23.38 — 23.40 — 23.41 — 23.35					
	(2933.2)	100.00 %	Summe der mittleren Werte = 100.03.[3]					

[1] Nicht umkrystallisiertes Material.

[2] Die in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* l. c. gemachte Angabe, dafs die Verbindung 36 Mol. H_2O enthält, beruht auf einem Druckfehler.

[3] Gang der Analyse:

Die Wasserbestimmung erfolgte durch direktes Glühen. — Bei diesen und allen anderen wasserlöslichen Verbindungen werden zur Bestimmung des Alkali die Säuren durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd gefällt. (Vergl. Friedheim, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 353). Aus dem Filtrat wird das überschüssige Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Alkali als neutrales Sulfat gewogen. — Durch Glühen des Gemisches der Quecksilbersalze der Metallsäuren unter Zusatz von normalem, wasserfreiem Natriumwolframat (vergl. Gibbs, *Amer. Chem. Journ.* **5**, 371) ergiebt sich das Totalgewicht beider Säuren. — Die Vanadinsäure kann in dem ursprünglichen Material entweder (nach Gibbs) nach Reduktion mit schwefliger Säure und Titration mit Permanganat bestimmt werden (vergl. Gibbs l. c. und Rosenheim, *Annalen* **251**, 200) oder durch Destillation mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumbromid und Auffangen des freigemachten Halogens in Kaliumjodid und Titration des Jods mit Thiosulfat nach Holverscheidt-Rothenbach (s. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**.

Das aus Natriumparawolframat und Vanadat entstehende Pro-
; ist also identisch mit dem früher aus Metavanadat und diesem
ltenen. —

Beim Glühen giebt das Salz alles Wasser ab und schmilzt zu
n braungelben, in Wasser nicht mehr vollständig löslichen
e. Es hält bei 120° noch 4 Moleküle Wasser fester gebunden,
sich bei 13°,8 in der 1.25-fachen Menge Wasser, wird durch
dien entfärbt und durch Säuren in der früher angegebenen
se[1] in andere Doppelsalze verwandelt.

Die Lösung wird durch KCl nicht, durch $BaCl_2$ und $AgNO_3$
:t, durch $CaCl_2$ allmählig gefällt.

2. Das weiſse Produkt.

Das zweite bei der Einwirkung von Natriumparawolframat auf
iumvanadat entstehende Produkt bildet, wie erwähnt, perlmutter-
zende, nach gehörigem Abpressen, weiſse Krystallschuppen. Die-
en lösen sich leicht mit schwach gelber Farbe in Wasser.

Die Analyse von zwei aus verschiedenen Darstellungen stammen-
Präparaten, die auf Thon getrocknet waren, führte zu der
nel $7Na_2O.12WO_3, V_2O_5 + 29H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:	
$7Na_2O$	(434)	11.06	11.27	11.48
$12WO_3$	(2784)	70.91	70.66	70.54
V_2O_5	(182.4)	4.65	4.69	4.83
$29H_2O$	(522)	13.38	13.49	13.24
	(3922.4)	100.00	100.11	100.09

ermittelt werden. Die Wolframsäure erfährt man nach diesen Methoden
'er Differenz.

Eine direkte Trennung beider Säuren ist bisher nur nach der von mir
r (l. c.) angegebenen Methode möglich: Fällen beider Säuren wie angegeben,
ı des ausgewaschenen Niederschlages in rauchender Salzsäure, Ausfällen
Volframsäure durch viel Wasser und starkes Glühen derselben, darauf-
ıde Bestimmung der Vanadinsäure nach Entfernung des Quecksilbers
st Schwefelwasserstoff durch Eindampfen der Lösung und Oxydation des
tandes mit Salpetersäure und Verglühen desselben. —

Die groſse Anzahl der oben angeführten Analysen ist darauf zurückzuführen,
meine Methode nach Angabe von Rothenbach (*Inaug.-Diss.*, Leipzig,
, 90) keine zuverlässigen Resultate geben soll: Die mit * bezeichneten
: sind unter Benutzung derselben erhalten und zeigen vollständige Über-
nmung mit der Destillationsmethode. — Die letztere ist jedoch zweifels-
bequemer und infolgedessen, nachdem ihre Zuverlässigkeit erwiesen war,
er Untersuchung der im folgenden zu beschreibenden Salze meist an-
ıdet worden. — Immerhin ist nicht zu übersehen, daſs sie — wie gesagt
.e Differenzmethode ist.

[1] l. c. 1528.

Diese Mengen erscheinen auf den ersten Blick recht klein, doch mufs man daran denken, dafs einerseits notwendigerweise Verluste an Kraft eintreten, andererseits das Arbeitsäquivalent der chemischen Energie sehr grofs ist. Im vorliegenden Falle stellt sich die Sache folgendermafsen: THOMSEN fand für das Wärmeäquivalent von Goldchlorid bei der Entstehung aus Gold und Chlor 22.8 grofse Kalorien. Ist das Atomgewicht des Goldes 197, so entwickelt ein Gramm Gold bei der Bildung des Chlorides 115.7 kleine Kalorien, oder Wassergrammgrade, die nach ROWLANDS Definition 49288.2 Grammmetern = $4.83 . 10^9$ Ergs = 483 Joules entsprechen.

Die geringe Menge Goldes, die beim Versuche 3 reduziert wurde, 10.5 mg, würde bei der Bildung von Goldchlorid 1.215 Wassergrammgrade Wärme erzeugen, die einem Arbeitsäquivalent von 518 Grammmetern entsprechen. Da Wärme eine niedrigere Form der Energie ist, so würde in Wirklichkeit ein Übergang zu einer höheren Form ohne Verlust nicht möglich sein. Man sagt demgemäfs richtiger, dafs die Menge Energie, die 518 g ein Meter hoch hebt, einer Wärme von 1.215 Wassergrammgraden entspricht, die bei dem Übergang von 10.5 mg Gold in Goldchlorid entwickelt wird. Folglich stellt diese Arbeit, 518 Grammmeter, den Betrag an mechanischer Energie dar, der bei dem Versuche 3 in chemische Energie umgewandelt ist.[1]

Bei der Ausführung dieser und der folgenden Reaktionen erleidet die mechanische Energie offenbar keine intermediäre Umwandlung in Wärme. Schnelles Bewegen ist nicht notwendig, nur starker Druck zugleich mit Bewegung ist erforderlich, doch braucht letztere nicht beschleunigt zu sein. Weder der Mörser noch das Pistill wurden merklich warm. Die Arbeit braucht nicht unausgesetzt ausgeführt zu werden, sondern kann beliebig oft unterbrochen werden. Entscheidende Schlüsse lassen sich jedoch aus den Fällen ziehen, bei denen auf diesem Wege Zersetzungen herbeigeführt wurden, die durch Wärme nicht hervorgerufen werden können. So wurde beispielsweise Quecksilberchlorid, wie weiter unten ausgeführt wird, teilweise zu Calomel reduziert; in der Hitze sublimiert es jedoch ganz unzersetzt, und ebenso ver-

[1] In Wirklichkeit würde die notwendige Menge von Energie etwas gröfser sein, da das thermochemische Bildungsäquivalent von Natriumgoldchlorid das des Goldchlorides etwas übertrifft. Ich konnte zwar keine Bestimmung desselben auffinden, zog aber doch die Anwendung dieses Salzes der des Goldchlorides vor, da es beständiger und neutraler als dieses ist.

.lt sich Quecksilberchlorür. Die drei Silberhalogenverbindungen hmelzen unverändert bei Rotglut. Analoge Schlüsse lassen sich ıch aus anderen Reaktionen ziehen.

Die Resultate wurden in einer vollständig staubfreien Atmophäre erhalten, so dafs auch dieser reduzierende Einflufs ganz auseschlossen war.

Quecksilberchlorid. Eine Probe, die mit Ammoniak nicht ie geringste Dunkelfärbung ergab, wurde in der eben beschriebenen ırt mit einigen Unterbrechungen, im ganzen 15 Minuten lang, getofsen. Wurde sie nunmehr mit Ammoniak befeuchtet, so trat ine ganz auffällige Graufärbung auf.

Diese Reaktion ist sehr interessant. In der ersten Abhandıng hatte ich angeführt, dafs man Quecksilberchlorid einem Drucke on ungefähr 70000 Atmosphären aussetzen konnte, ohne dafs eine 'eränderung eintrat. Hier zeigt sich deutlich, dafs ein Druck von och nicht 100 Pfunden die Zersetzung hervorruft, wenn er nur ıit Bewegung vereint ist, ein Beweis für die so viel gröfsere Wirung des gleitenden Druckes, verglichen mit dem einfachen Drucke. och mehr. Der gleitende Druck bringt, wie schon eben erwähnt, ersetzungen zu Stande, die Wärme nicht hervorrufen kann.

Queksilberchlorür. Wurde Calomel stark im Mörser zereben, so wurde es erst gelb und dann später schwarz.

Mineral-Turpeth. $3\,HgO\,.\,SO_3$ wird ziemlich langsam reıziert.

Quecksilberoxychlorid. $2\,HgO\,.\,HgCl_2$ wurde durch Fällen ın Sublimat mit saurem Kaliumcarbonat erhalten und zeigte fol:ndes Verhalten. Bei leichtem Reiben wurde es braunrot und ınn bei stärkerem Drucke mit bemerkenswerter Schnelligkeit hwarz.

Quecksilberjodid zeigte Spuren von Schwarzfärbung.

Quecksilberoxyd. Dieser Körper ist der Reibung gegener viel reaktionsfähiger als bei einfachem Drucke. Besonders den Wänden des Mörsers wurde er ganz schwarz. Die Schicht r Substanz mufs dünn sein, sonst wird nur geringer Erfolg erzielt.

Platinchlorid wurde allmählich aber deutlich dunkler und ıliefslich schwarz.

Ammoniumplatinchlorid verhielt sich ebenso.

Weinsaures Silber. Wurde die Substanz in dünner Schicht Mörser ausgebreitet, so hinterliefs jeder kräftige Strich des stills eine schwarze Linie. Dies Verhalten bildet einen scharfen

d. h. in demselben wäre ein Gemenge von

$2(BaO, WO_3)$ und $3(BaO, V_2O_5)$

zu erblicken. —

Die gelbe Lösung gab nach genügender Konzentration über Schwefelsäure schöne, gelblich-rote rhombische Krystalle, deren Analyse zu folgendem Ergebnisse führte:

		berechnet:	gefunden:
6BaO	(918)	18.88	18.74
$12WO_3$	(2784)	57.28	57.27
$3V_2O_5$	(729.6)	11.26	11.36—11.50
$34H_2O$	(612)	12.59	12.60
	(5043.6)	100.00	99.97

Das Salz ist daher parawolframtrivanadinsaurer Baryt

$(5BaO, 12WO_3)+(BaO, 3V_2O_5)+34H_2O$,

welches von ROSENHEIM[1] durch Umsetzen von der durch Kochen des Natriumparawolframats mit Vanadinsäure erhaltenen gelben Lösung mittelst Baryumchlorid, von mir[2] aus Baryumparawolframat und Vanadinsäure oder synthetisch aus den Komponenten dargestellt wurde.

A. c. Verhalten des Natriumdiwolframsesquivanadats gegen Silbernitrat.

Zu einer 5proc. Lösung von 25 g des Natronsalzes wurde eine stark verdünnte Lösung von 14.6 g Silbernitrat gesetzt: Der sich sofort ausscheidende voluminöse gelbe Niederschlag wurde ebenso behandelt, wie beim Barytsalz angegeben. Die gelbe Lösung wurde zur Krystallisation gestellt.

Ersterer hatte die Zusammensetzung $10Ag_2O, 4WO_3, 7V_2O_5, 26H_2O$

berechnet:	gefunden:	
46.46	46.48	46.47
18.59	18.84	18.76
25.57	25.18	25.71
9.38	9.32	
100.00	100.07 (im Mittel)	

läfst sich also als Gemenge von

$4(Ag_2O, WO_3)$ mit $5(Ag_2O, V_2O_5)$ und $Ag_2O, 2V_2O_5$

(normales Wolframat, normales und saures Vanadat) betrachten.

Aus der gelben Lösung schied sich nach längerem Stehen in kleinen, prachtvoll glänzenden Krystallen ein intensiv rot gefärbtes Salz $2Ag_2O, 4WO_3, V_2O_5 + 2H_2O$ aus

---

[1] *Lieb. Ann.* 251, 218. — [2] l. c. 1520 ff.

	berechnet:	gefunden:	
$2Ag_2O$	(464)	28.82	28.72
$4WO_3$	(928)	57.62	57.68
V_2O_5	(182.4)	11.32	11.33
$2H_2O$	(36)	2.23	2.40
	(1610.4)	100.00	100.13

Auch hier wurde also das von Rosenheim durch doppelte Umzung erhaltene parawolframtrivanadinsaures Silber erhalten:[1]

$$3(2Ag_2O,\ 4WO_3,\ V_2O_5) = (5Ag_2O,\ 12WO_3) + (Ag_2O,\ 3V_2O_5). —$$

Es ist bereits früher[2] erwähnt worden, dafs Säuren das Dilframsesquivanadat in Parawolframtrivanadat überführen: Wie ichtlich, üben hier Baryumchlorid und Silbernitrat dieselbe Wirng aus:

Ähnliches ist bereits bei der Umsetzung von reinen Alkalivanaten mit Metallsalzen beobachtet worden: So erhielt Radau[3] aus rmalem Kalivanadat und Mangansulfat u. a. $^4/_3$- bez. $^5/_3$fach nadinsaures Mangan-Kali und aus normalem Kalivanadat und ckelsulfat $^5/_3$fach vanadinsaures Nickel-Kali[4] und auf entsprechenm Wege $^5/_3$fach vanadinsaures Kobalt-Kali und $^5/_3$fach vanadinures Zink-Kali.[5] Ferner aus $^5/_3$fach vanadinsaurem Kali und Kupferılfat ein 3fach saures Kupferoxyd-Kalivanadat.[6]

Es ist ferner schon wiederholt beobachtet worden, dafs schon Vasser allein saure Vanadate unter Zersetzung in noch saurere überıhren kann, und diese Thatsachen lassen es verständlich erscheinen, ıfs hier eine gleiche Wirkung eintritt:

Man hat sich also vorzustellen, dafs aus dem Diwolframat durch asisentziehung Parawolframat — also saureres Wolframat —, aus m Sesquivanadat Trivanadat wird, und dafs das freiwerdende Alkali ıf einen Teil des Ausgangsproduktes unter Bildung weniger saurer ler auch normaler Vanadate und Wolframate, die als Gemenge ısfallen, einwirkt. Dies wird durch folgende Formeln veranschaulicht:

$$\begin{array}{llll}
\text{I.} & 6(Na_2O,\ 2WO_3) & = 6Na_2O,\ 12WO_3 & = 5Na_2O,\ 12WO_3 \\
 & \underbrace{2(2Na_2O,\ 3V_2O_5)} & = \underbrace{4Na_2O,\ 6V_2O_5} & = \underbrace{\qquad\qquad Na_2O,\ 3V_2O_5} \\
 & 2\ \text{Mol.}\ 5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5) & & = 6Na_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5 \\
 & \text{2 Mol. Natriumdiwolframsesquivanadat} & & = \text{1 Mol. Parawolframtrivanadat} \\
 & & & + Na_2O \\
 & & + \quad 3Na_2O,\ 3V_2O_5 & \\
 & & + \quad 3(Na_2O,\ V_2O_5) & + Na_2O \\
 & & \text{+ 3 Mol. norm. Vanadat} & \text{+ 1 Mol. Alkali.}
\end{array}$$

---

[1] Das von Rosenheim dargestellte Silbersalz enthielt jedenfalls, wie von ir für die übrigen Verbindungen nachgewiesen, nicht $2^1/_4$, sondern nur 2 Mol. Vasser. [2] l. c. 1528. [3] *Inaug.-Diss.* Berlin 1888. *Lieb. Ann.* **251**, 128, 129.
[4] *Lieb. Ann.* **251**, 136, 137. [5] l. c. 138, 143. [6] l. c. 151.

Aus 8 Mol. des Ausgangsproduktes entstehen also 4 Mol. Alkali, die sich mit einem weiteren Molekül Diwolframsesquivanadat umsetzen nach der Gleichung:

$$\text{II. } 5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5 + 4Na_2O = 6(Na_2O,\ WO_3) + 3(Na_2O,\ V_2O_5),$$

so dafs das Gesamtresultat wäre:

$$\text{III. } 9(5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5) = 4(6Na_2O,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5) + 6(Na_2O,\ WO_3) + 15(Na_2O,\ V_2O_5),$$

oder bei der Umsetzung mit Chlorbaryum:

$$9(5Na_2O,\ 6WO_3,\ 3V_2O_5) + 45BaCl_2 = 4(6BaO,\ 12WO_3,\ 3V_2O_5) + 6(BaO,\ WO_3) + 15(BaO,\ V_2O_5) + 90NaCl.$$

In der That wurde in dem gelben Niederschlage, der beim Umsetzen mit Chlorbaryum entstand, ein Gemenge von normalem Wolframat und Vanadat erhalten, beim Silbersalz nebenher noch Divanadat, letzteres vielleicht dadurch, dafs Wasser die besprochene zersetzende Wirkung ausgeübt hat. —

Die erhaltenen Resultate zeigen, dafs ein dem diwolframsesquivanadinsauren Natron entsprechendes Baryt- und Silbersalz auf diesem Wege nicht erhältlich ist und vielleicht überhaupt nicht existiert.

Während Natron mit Wolframsäure ein in Lösung beständiges Diwolframat bildet und ebenso ein $1^1/_2$ fach saures Vanadat des Natriums bekannt ist, scheinen Baryt und Silberoxyd die entsprechenden Sättigungsstufen nicht bilden zu können, wie ja überhaupt durch die zahlreichen Untersuchungen über Wolframate und Vanadate nachgewiesen ist, dafs die Sättigungsstufe abhängig ist von der Natur der Basis.

Dies kommt deutlich bei der Prüfung der

A. d. Einwirkung von Chlorcalcium auf das Natriumdiwolframsesquivanadat

zum Ausdruck.

Hierbei entsteht wieder nicht die entsprechende Kalkverbindung, sondern beim Zusammenbringen der Komponenten bleibt die Lösung zunächst klar, trübt sich aber bald unter Abscheidung eines seidenglänzenden, blätterigen, gelbgefärbten Körpers. Auf Thon an der Luft getrocknet zeigte er die Zusammensetzung

$$2CaO,\ 2WO_3,\ V_2O_5 + 12H_2O$$

		berechnet:		gefunden: a	b	c	Mittel
$2CaO$	(112)	11.48		11.54	11.40	11.55	11.49
$2WO_3$	(464)	47.62	66.34	—	—	—	47.59
V_2O_5	(182.4)	18.72		—	18.76	18.61	18.69
$12H_2O$	(216)	22.17		22.02	22.26	22.20	22.16
	(974.4)	99.99					99.93

Die Formel läfst sich deuten als

$$CaO, 2WO_3 + CaO, V_2O_5 + 12H_2O.$$

Da aber normale Vanadate neben Diwolframaten, wie früher chgewiesen, nicht beständig sein können, wird man sich den ɔrper zu deuten haben als:

$$6CaO, 6WO_3, 3V_2O_5 = 2(2CaO, 3WO_3) + 2CaO, 3V_2O_5.$$

In diesem Falle ist also aus dem Diwolframat, welches in dem ısgangsprodukt anzunehmen ist, ein weniger saures Wolframat worden, während das Sesquivanadat unverändert ist: Die Um- :zung saurer Wolframate mit Erdalkalien sind noch zu wenig ıdiert, um eine Analogie nachweisen zu können; doch sei darauf ıgewiesen, dafs MANASSE[1] aus sauren Alkalivanadaten und Calcium- d Strontiumsalzen stets weniger saure Vanadate der Erdkalien ıielt.

Es war zu erwarten, dafs bei der

e. Einwirkung von Chlorkalium auf Natriumdiwolframsesqui- vanadat

r Verlauf der Reaktion wieder ein anderer sein würde.

Aus der beim Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten ıaltenen klaren Flüssigkeit scheidet sich nach dem Einengen über hwefelsäure zunächst in mehreren Anschüssen ein prachtvoll ystallisierendes Salz von der Farbe des Kaliumbichromats, sodann s der Mutterlauge prächtige, feine, etwas heller gefärbte Nadeln aus.

Das erstere ist eine isomorphe Mischung des Ausgangs- oduktes mit der entsprechenden Kaliverbindung von der ısammensetzung:

$$5(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5 + 24H_2O) + 5K_2O, 6WO_3, 3V_2O_5 + 24H_2O$$

		berechnet:	gefunden: a	gefunden: b
$25Na_2O$	(1750)	10.67	—	9.81
$5K_2O$	(470)	2.84	—	3.15
$36WO_3$	(8352)	50.77	51.06	50.86
$18V_2O_5$	(3283.2)	19.96	20.33	20.40
$144H_2O$	(2592)	15.75	—	15.71
	(16447.2)	99.99		99.97

Die Nadeln sind gleichfalls eine isomorphe Mischung von Mol. des Natronsalzes mit 4 Mol. des Kalisalzes:

[1] *Inaug.-Diss.* Berlin (1886), *Lieb. Ann.* **240**, 23.

		Berechnet:	Gefunden: a	Gefunden: b
$4K_2O$	(376)	13.65	13.92	—
Na_2O	(62)	2.25	2.47	—
$6WO_3$	(1392)	50.52	50.62	50.43
$3V_2O_5$	(547.2)	19.86	19.45	—
$22H_2O$	(378)	13.72	13.44	13.31
	(2755.2)	100.00	99.90	

Es lag die Möglichkeit offen, durch Umkrystallisieren der kalireichsten Verbindung, also der letzten, zu einer reinen Kaliverbindung zu gelangen: Als der zuletzt erhaltene Körper aus diesem Grunde dieser Behandlung unterworfen wurde, wurde jedoch wieder das natronreichere erste rhombodrische Gemisch erhalten, es gelang aber nicht, aus der Mutterlauge, die naturgemäfs kalireicher sein mufste, das jedenfalls äufserst leicht lösliche Kalisalz zu isolieren. —

Diese Verbindung mufs, wenn sie überhaupt existiert, was bei dem verschiedenen Verhalten der Basen gegen Vanadinsäure sich noch nicht von selbst ergiebt, so leicht löslich sein, dafs es sich selbst bei dem Versuche durch

B. Einwirkung von Kaliumparawolframat auf Kaliumvanadat

das Salz in analoger Weise wie die Natronverbindung herzustellen, als unmöglich erwies, zu derselben zu gelangen: Dieses Verhalten ist vielleicht dadurch bedingt, dafs das Kaliumparawolframat so schwer löslich ist, dafs man z. B. beim Versetzen des Natriumparawolframats mit Chlorkalium sofort eine weifse Fällung desselben bekommt.

Läfst man daher in derselben Weise, wie dies beim Natronsalz ausgeführt worden war, auf 1 Mol. Kaliumparawolframat 14 Mol. Kaliumvanadat einwirken, so geht das erstere erst bei fortgesetztem Kochen, welches am besten durch Einleiten von Wasserdampf zu bewirken ist, in Lösung. Hierbei färbt sich die Lösung wiederum in dem Mafse, als die Umsetzung fortschreitet, intensiv rot: Beim Konzentrieren über Schwefelsäure gelang es jedoch, selbst wenn mit sehr grofsen Mengen (150 g Parawolframat) gearbeitet wurde, nicht zu gut charakterisierten Körpern zu gelangen: Es schieden sich stets weifsliche, mit gelben oder gelbroten Produkten verunreinigte Massen aus. Auch bildete sich eine flockige Ausscheidung von Vanadinsäurehydrat, während die ersteren wohl aus einem Gemenge von Parawolframat und saurem Vanadat bestanden. Nur aus der höchst konzentrierten Mutterlauge konnten äufserst geringe Mengen

ıer in rhombischen Krystallen sich ausscheidenden Verbindung halten werden, die jedoch auch derartig mit anderen Produkten rchsetzt waren, dafs eine Analyse derselben aussichtslos erschien.

Man hat sich die Wirkung des Parawolframats auf das Vanadat lenfalls ganz ebenso vorzustellen wie bei den entsprechenden Natronrbindungen! Dieselbe ist ebenso wie dort eine basisentziehende: ıs entstehende Diwolframat des Kaliums ist jedoch in Lösung :niger beständig und verwandelt sich daher in das Parawolframat rück. Das gebildete Kaliumtrivanadat zersetzt sich unter Ausheidung von Vanadinsäure oder saurem, schwer löslichem Vanadat, ›durch die beschriebenen Erscheinungen bedingt sind.

Dafs wirklich in der ursprünglichen — nicht durch Eindampfen ränderten — Lösung die entsprechende Kaliverbindung vorhanden in mufs, läfst sich durch

Imsetzung des Reaktionsproduktes zwischen Kaliumparawolframat und normalem Vanadat mit Chlornatrium

:weisen, wobei derselbe Körper, wie bei der Umsetzung des Natriumwolframsesquivanadats mit KCl, jedoch nur grofse rhomboedrische rystalle und keine Nadeln entstehen.

Das Produkt ist eine isomorphe Mischung von

$$4(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5+24H_2O)+3(5K_2O, 6WO_3, 3V_2O_5+24H_2O).$$

		Berechnet:	Gefunden: a	Gefunden: b
$20Na_2O$	(1240)	6.45	6.61	—
$15K_2O$	(1410)	7.35	7.37	—
$42WO_3$	(9744)	50.59	50.56	—
$21V_2O_5$	(3830.4)	19.90	19.83	19.81
$168H_2O$	(3024)	15.71	15.70	15.74
	(19248.4)	100.00	100.07	

Wie abhängig die Natur des Reaktionsproduktes von derjenigen :r Basis ist, bringt am besten die

C. Einwirkung von Ammoniumparawolframat auf normales Ammoniumvanadat

m Ausdrucke:

Läfst man auf 1 Mol. Ammoniumparawolframat 14 Mol. Ammoımvanadat bei Gegenwart von Wasser einwirken, so gehen die iden sehr schwer löslichen Verbindungen sehr bald unter intensiver ıtfärbung in Lösung. Hierbei entweicht jedoch — gleichgültig, die Operation auf dem Wasserbade vorgenommen oder durch

Einleiten von Dampf unterstützt wird — Ammoniak, und es war schon aus diesem Umstande zu ersehen, dafs das Endresultat des Versuches wieder ein anderes sein mufste, als bei den entsprechenden Natronsalzen.

Das Entweichen von Ammoniak erklärt sich, falls man an der eingangs gegebenen Erklärung der Umsetzung festhält, folgendermafsen: Ein normales Ammoniumwolframat ist nicht bekannt. Beim Lösen von Wolframsäure in überschüssigem Ammoniak entsteht gewöhnlich stets unter Entweichen von diesem das Parasalz $5(NH_4)_2O, 12WO_3$, woraus folgt, dafs auch das Diwolframat $6(NH_4)_2O, 12WO_3$ nicht beständig sein kann. Andererseits verliert auch normales Ammoniumvanadat beim Kochen Ammoniak und geht in saure Verbindungen über.

Bildet sich nun bei der Einwirkung von Ammoniumparawolframat auf neutrales Vanadat ein weniger saures wolframsaures Ammon, so wird dieses unter Abgabe von Ammoniak sich in das angewendete Parawolframat zurückverwandeln, und das Ammoniumdivanadat wird in Trivanadat übergeführt werden.

Es müfste also nach der Gleichung:

$$5(NH_4)_2O, 12WO_3 + 3[(NH_4)_2O, V_2O_5] = 6(NH_4)_2O, 12WO_3 + 2(NH_4)_2O, 3V_2O_5 = 5(NH_4)_2O, 12WO_3 + (NH_4)_2O, 3V_2O_5 + 4NH_3 + 2H_2O$$

durch Vereinigung der beiden Salze parawolframtrivanadinsaures Ammon und, da ja 14 Mol. Ammoniumvanadat in Anwendung gekommen sind, ein Teil des letzteren unverändert auskrystallisieren.

Die Ergebnisse des Versuches bestätigen vollständig diese aus rein theoretischen Erwägungen abgeleiteten Resultate:

Beim Eindampfen der roten Lösung scheidet sich zunächst normales Ammoniumvanadat ab, worauf sich aus der sehr stark konzentrierten Mutterlauge orangerote, rhomboedrische Krystalle von parawolframtrivanadinsaurem Ammon, das bisher durch Einwirkung von Vanadinsäure auf Ammoniumparawolframat erhalten wurde, bildeten.

		Berechnet:	Gefunden: a	b
$2(NH_4)_2O$	(104)	8.08	8.15	8.01
$4WO_3$	(928)	72.14	72.03	—
V_2O_5	(182.4)	14.18	14.12	—
$4H_2O$	(72)	5.60	5.70	5.84
	(1286.4)	100.00	100.00	

Bei einer Wiederholung des Versuches bei möglichst niederer Temperatur gelang es, da ja selbstverständlich die Verflüchtigung des Ammoniaks geringer sein mufste, nach Ausscheidung des nor-

malen Ammoniumvanadats zunächst $^5/_2$fach saures Vanadat $2(NH_4)_2O, 5V_2O_5 + 9aq$, schliefslich wieder das Parawolframtrivanadat zu erhalten.[1] —

Fafst man die erhaltenen Resultate kurz zusammen, so ergiebt sich, dafs beim Umsetzen von Natriumparawolframat und Natriumvanadat das Diwolframsesquivanadat neben der hauptsächlich aus Diwolframat bestehenden weifsen Verbindung sich bildet. Beim Umsetzen der entsprechenden Kaliverbindungen erhält man überhaupt keine krystallisierten Produkte, und bei den Ammoniumverbindungen bildet sich unter Entweichen von Ammoniak parawolframtivanadinsaures Ammon.

Setzt man die Natronverbindung mit Kaliumchlorid oder die bei der Einwirkung der Kalisalze aufeinander entstehende nicht krystallisierende Lösung mit Natriumchlorid um, so erhält man isomorphe Mischungen von diwolframsesquivanadinsaurem Kalinatron, und diese entstehen auch, wenn die bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf normales Kalinatronwolframat erhaltene gelbe Lösung krystallisiert, oder wenn das Produkt der Einwirkung von Vanadinsäure auf Natriumwolframat mit Chlorkalium umgesetzt wird (siehe Anmerkung).

---

[1] Es ist früher (l. c. 1523) von mir gezeigt worden, dafs aus der gelbrot gefärbtenLösung, welche durch Absättigen von Na_2WO_4 mit V_2O_5 entsteht, zunächst $^5/_2$fach saures Vanadat auskrystallisiert und aus der schlecht krystallisierenden Mutterlauge durch Umsetzen mit KCl isomorphe Mischungen der Salze $5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5$ und $5K_2O, 6WO_3, 3V_2O_5$ entstanden: Fügt man, ohne das reine Vanadat auskrystallisieren zu lassen, direkt zu dem Kochprodukt Kaliumchlorid, so erhält man, wie Herr Löwy festgestellt hat, zunächst einen Niederschlag von $^5/_2$fach saurem Kaliumvanadat, sodann eine isomorphe Mischung $5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5 + 20aq) + 2(5K_2O, 6WO_3, 3V_2O_4 + 20aq)$ in schönen Krystallen. — Ammoniumchlorid giebt $2^1/_2$fach saures Ammonvanadat, aber keine isomorphe Mischungen, was aus den obigen Resultaten verständlich ist. — Auch aus normalen Kalinatronwolframat $K_2O, 2Na_2O, 3WO_5 + 14H_2O$ (s. Ullik, *Wiener Akad. Ber.* **56**, 2) und Vanadinsäure lassen sich direkt diese isomorphe Mischungen erhalten (vergl. Löwy, *Dissertation* S. 41—44): Hierdurch ist der Nachweis geführt, dafs die von Rothenbach (*Dissertation* S. 45—48) aufgestellte Behauptung, durch Kochen von Na_2WO_4 mit V_2O_5 entständen nicht die von mir beschriebenen Körper, irrig ist: Sie verdankt dem Umstande ihre Entstehung, dafs von R. mit einem Überschufs von V_2O_5 anhaltend gekocht, bei meinen Versuchen das Säureanhydrid stets nur bis zur Sättigung des Wolframats eingetragen wird! Nur unter dieser — übrigens selbstverständlichen — Arbeitsbedingung sind die von mir früher (*Ber.* **23**, 1506) entwickelten Ansichten zutreffend, da nur so keine Zersetzung der Wolframate unter Abscheidung von WO_3 eintritt und sämtliche Spaltungsprodukte unverändert in der Lösung erhalten bleiben.

Bei Einwirkung von Calciumchlorid auf das Natriumdiwolframsesquivanadat entsteht ein Doppelsalz von $1^1/_2$ fach wolframsaurem Kalk mit $1^1/_2$ fach vanadinsaurem Kalk, bei Einwirkung von Baryumchlorid und Silbernitrat zunächst Niederschläge, die Gemenge der normalen Wolframate und Vanadate darstellen, während aus der Lösung die Parawolframtrivanadate auskrystallisieren.[1]

Es verdient hervorgehoben zu werden, daſs durch diese Reaktion die in Fortsetzung der Untersuchung auch auf andere Metallsalze ausgedehnt werden wird, ebenso wie bei den von ROSENHEIM angestellten Versuchen[2] die dem parawolframtrivanadinsauren Natron genau entsprechenden Metallsalze erhalten wurden, während ROTHENBACH[3] durch Umsetzung des vorher isolierten reinen bez. umkrystallisierten Parawolframtrivanadats zu Verbindungen gelangte, deren Zusammensetzung von der des Ausgangsproduktes mehr oder minder erheblich abweicht: Auch hierauf wird später zurückgekommen werden. —

Das geschilderte Verhalten des diwolframsesquivanadinsauren Natrons gegen andere Salze ist ein weiterer Beweis dafür, daſs man es in dieser und anderen Verbindungen nicht mit Salzen komplexer Säuren, hier der Säure $5H_2O$, $6WO_3$, $3V_2O_5$, zu thun hat:

Wäre dies der Fall, so könnte in den Umsetzungsprodukten wohl die Basismenge variiren, da eine 6-basiche Säure die verschiedenartigsten Salze bilden könnte, das Verhältnis von WO_3 zu V_2O_5 müſste aber stets wie 2:1 sein!

---

[1] Durch diese Thatsache ergiebt sich ein bequemer Weg zu den Parawolframtrivanadaten der Metalle zu gelangen: Man hat nur nötig, parawolframsaures Natron mit normalem Vanadat zu kochen, die gelbe Lösung mit einem löslichen Salze des betreffenden Metalls umzusetzen, den Niederschlag abzufiltrieren und die Lösung zur Krystallisation zu bringen.

[2] *Lieb. Ann.* **251**, 218, 224.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 3050.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin, N, Dezember 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1893.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

IX. Mitteilung.

Über Ammoniumverbindungen der sog. Phosphor- und Arsenmolybdänsäuren.

(Experimentell bearbeitet von JOS. MESCHOIRER.)

Es ist in einer früheren Mitteilung[1] gezeigt worden, dafs durch Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4 bisher unbekannte, schön krystallisierte Körper, die beide Komponenten genau in dem angewendeten Verhältnis enthalten, entstehen, deren Konstitution zu

$$\begin{matrix} & OMoO_2.OR \\ OAsOH & \\ & OH \end{matrix}$$

angenommen, die also als Kondensationsprodukte von saurem Alkalimolybdat mit Arsensäure betrachtet wurden.

Bei der Behandlung von Natriumarsenat mit Molybdänsäure entsteht der neue Körper glatt ohne Nebenprodukte, bei der Anwendung des Kalisalzes hinterbleibt in der Mutterlauge Arsensäure und es scheiden sich weifse Massen von der Beschaffenheit des sauren Kalimolybdats, die aber arsensäurehaltig sind und deren Natur ausführlich erörtert wurde,[2] aus.

Bei

Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $NH_4H_2AsO_4$

geht erstere glatt in Lösung und die farblose Flüssigkeit erstarrt nach hinlänglicher Konzentration zu einem weifsen amorphen Brei. Nach dem Absaugen desselben erhält man, je nach den Versuchsbedingungen, noch mehrere derartige Produkte, welche jedoch, wie folgende Zahlen zeigen, keine konstante Zusammensetzung hatten:

	Berechnet:	Gefunden:
$5(NH_4)_2O$	8.42	8.79
$3As_2O_5$	22.36	22.92
$11MoO_3$	55.37	55.46
$22H_2O$	13.43	12.83 Differenz.

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 314.

[2] Vergl. *Diese Zeitschr.* 2, 376.

	Berechnet:	Gefunden:	
$9(NH_4)_2O$	10.04	10.04	
$5As_2O_5$	24.45	24.89	
$18MoO_3$	55.62	55.39	
$25H_2O$	9.89	9.86	Differenz.
$3(NH_4)_2O$	8.40	8.46	
$2As_2O_5$	24.75	24.92	
$7MoO_3$	54.25	54.23	
$13H_2O$	12.60	13.39	Differenz.

Die von den weifsen Körpern, deren Natur später besprochen werden wird, abgesaugte farblose Lösung giebt nach sehr starker Konzentration weifse, glänzende, prismatische Krystalle, die mit etwas weifsem Pulver durchsetzt waren, deren Analyse aber das Molekularverhältnis

$$(NH_4)_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 1.14 : 1 : 1.82 : 5.92$$

ergab, also klar erkennen liefs, dafs auch hier der Körper

$$(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 2MoO_3 + 6H_2O \text{ oder } OAs\begin{matrix} OMoO_2.ONH_4 \\ OH \\ OH \end{matrix} + 2H_2O$$

vorlag.

Die dann verbleibende sirupöse Mutterlauge enthielt freie Arsensäure. —

Der Verlauf der Reaktion — Abspaltung des Ammoniumoxyds — entspricht vollständig derjenigen bei Einwirkung von Molybdänsäure auf Kaliumarsenat: Auch hier bilden sich durch Kondensation von saurem Molybdat mit Arsensäure weifse Zwischenprodukte und erst, wenn genügend freie Arsensäure vorhanden ist, das Arsenomonomolybdat, welches daher bei der

Behandlung von 1 Mol. $NH_4H_2AsO_4$ mit 1 Mol. MoO_3 bei Gegenwart von überschüssiger H_3AsO_4

ohne Bildung weiterer Nebenprodukte rein und zwar mit wechselndem Wassergehalt erhalten wird.[1]

$NH_4H_2AsO_4 + MoO_3 + H_3AsO_4$	Berechnet:	Gefunden:	$NH_4H_2AsO_4 + MoO_3 + \frac{H_3AsO_4}{2}$	Berechnet:	Gefunden:[2]
$(NH_4)_2O$	8.33	8.63	$(NH_4)_2O$	8.21	8.21
As_2O_5	36.68	36.79	As_2O_5	36.34	36.29
$2MoO_3$	46.16	46.21	$2MoO_3$	45.49	45.11
$3H_2O$	8.65	8.37	$3.5H_2O$	9.95	10.39

[1] Vergl. *Diese Zeitschr.* 2, 379.

[2] Saugt man die entstehenden weifsen Körper nicht ab, sondern dampft die aus 1 Mol. $NH_4H_2AsO_4$ und 1 Mol. MoO_3 entstehende Lösung möglichst

Bei Umkehrung des Versuches, also bei

Einwirkung von Arsensäure auf Ammoniumbimolybdat im Verhältnis $(NH_4)_2O$, $2MoO_3:As_2O_5$,

welches letztere durch Versetzen der Lösung des Salzes $3(NH_4)_2O$, $MoO_3 + 4H_2O$ mit der berechneten Menge Ammoniak hergestellt wurde, ist der Verlauf der Reaktion ein entsprechender: Die sich zunächst ausscheidenden weifsen Produkte haben hier die Zusammensetzung

	berechnet:	gefunden:			berechnet:	gefunden:
$(NH_4)_2O$	9.39	9.65		$3(NH_4)_2O$	8.65	8.62
As_2O_5	23.74	23.61	23.21	$2As_2O_5$	25.52	25.81
$5MoO_3$	55.72	55.45	55.72	$7MoO_3$	55.87	55.49
$4H_2O$	11.15	11.29		$10H_2O$	9.98	10.32

Sodann scheidet sich, diesmal mit 4 Mol. H_2O, der Körper $(NH_4)_2O$, As_2O_5, $2MoO_3$ aus und überschüssige Arsensäure bleibt wieder in der Mutterlauge. —

Die Natur der hierbei erhaltenen weifsen Verbindungen läfst sich durch folgende Überlegungen wenigstens annähernd aufklären: Bei der Art ihrer Entstehung in ihnen einheitliche Verbindungen anzunehmen, erscheint ausgeschlossen. Da sie sich stets

---

ark ein, so gesteht sie zu einer gipsähnlichen weifsen, keine Spur von Krystallisation zeigenden Masse, die aus jenen Produkten besteht: Überläfst man diese dann mehrere Tage sich selbst, so beginnt von einzelnen Punkten aus Krystallisation und nach verhältnismäfsig kurzer Zeit hat man in der ganzen Masse nur die glänzenden Krystalle der Verbindung $(NH_4)_2O$, As_2O_5, $2MoO_3$, ein Zeichen für die Veränderlichkeit der Natur jener Körper und die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Natur der Basis! Man hat nämlich aus:

$KH_2AsO_4 + MoO_3$: Weifse Produkte $\begin{matrix} OMoO_2.OK \\ OAsOH \\ OH \end{matrix}$, H_3AsO_4

$NaH_2AsO_4 + MoO_3$: Glatte Bildung von $\begin{matrix} OMoO_2ONa \\ OAsOH \\ OH \end{matrix}$

$NH_4H_2AsO_4 + MoO_3$: Weifse Produkte $\begin{matrix} OMoO_2 \cdot ONH_4 \\ OAsOH \\ OH \end{matrix}$, H_3AsO_4

aber allmähliche Umlagerung in $\begin{matrix} OMoO_2.ONH_4 \\ OAsOH \\ OH \end{matrix}$

aus arsensäurereichen Laugen ausscheiden, ist in erster Linie an eine Verunreinigung durch diese Säure zu denken!

Nun ist

in	$As_2O_5 : MoO_3$ =	$As_2O_5 : (NH_4)_2O$ =	$(NH_4)_2O : MoO_3$ =
$5(NH_4)_2O, 3As_2O_5, 11MoO_3$	1 : 3.67	1 : 1.67	1 : 2.20
$9(NH_4)_2O, 5As_2O_5, 18MoO_3$	1 : 3.60	1 : 1.80	1 : 2.00
$3(NH_4)_2O, 2As_2O_5, 7MoO_3$	1 : 3.50	1 : 1.50	1 : 2.33
$7(NH_4)_2O, 4As_2O_5, 15MoO_3$	1 : 3.75	1 : 1.75	1 : 2.14

das Verhältnis von $(NH_4)_2O : MoO_3$ ist also durchschnittlich näher an 1:2 als an 1:2.5, das von $As_2O_5 : MoO_3$ ist fast genau 1:4 und $As_2O_5 : (NH_4)_2O$ verhalten sich = 1:2, wenn man eine Verunreinigung an Arsensäure, wie geschehen, annimmt, d. h. die weifsen Verbindungen erscheinen als $2(NH_4)_2O, As_2O_5, 4MoO_3$, welches, ebenso wie das Monomolybdat nach der Gleichung

$$\begin{matrix} OH \\ OAsOH \\ OH \end{matrix} + HOMoO_2.ONH_4 = \begin{matrix} OMoO_2.ONH_4 \\ OAsOH \\ OH \end{matrix}$$

entsteht, sich in folgender Weise bildet:

$$\begin{matrix} OH \\ OAsOH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} HOMoO_2.ONH_4 \\ HOMoO_2.ONH_4 \end{matrix} = OAs\begin{matrix} (OMoO_2.ONH_4)_2 \\ OH \end{matrix} + 2H_2O.$$

Bei Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 ist die entsprechende Kaliverbindung in reinem Zustande erhalten worden.[1]

Während es durch

Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $(NH_4)_2HAsO_4$ nicht gelang, diesen Körper in reinem Zustande darzustellen, vielmehr wieder die Bildung weifser Produkte von wechselnder Zusammensetzung mit dem Verhältnis

$(NH_4)_2O$	2.8	2	2.25	2.75	3	2.5	1.8
As_2O_5	1	1	1	1	1	1	1
MoO_3	5.7	5	3.75	4.5	5	3.75	3.4

festgestellt wurde, bildet sich aus

3 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_3AsO_4$,

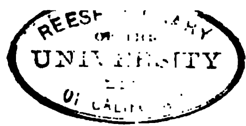
ebenso wie bei dem Versuche mit der entsprechenden Kaliverbindung,[2] glatt ein mikrokrystallinisches weifses Pulver $OAs(OMoO_2.ONH_4)_3 + 4aq$.

	Berechnet:	Gefunden:	
$3(NH_4)_2O$	11.19	11.43	11.72
As_2O_5	16.49	16.46	
$6MoO_3$	61.98	61.97	
$8H_2O$	10.34	—	

---

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 393.

[2] *Diese Zeitschr.* 2, 356, 391.



Da nach Angaben von GIBBS[1] aus Ammoniumarsenat und -molybdat eine weifse Verbindung $5(NH_4)_2O, As_2O_5, 16MoO_3$, welche ganz ähnliche Eigenschaften, wie die oben erwähnten Körper, haben soll, entsteht, wurde auch die

Wechselwirkung zwischen Ammoniummolybdat und -arsenat näher untersucht:

Beim Zusammenbringen der wässerigen Lösungen beider Salze in äquimolekularen Mengen ($As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 7$, Totalvolumen 600 ccm) bei ca. 75° fällt sofort ein breiartiger Niederschlag von folgender Zusammensetzung aus

	berechnet:	gefunden:		
$7(NH_4)_2O$	10.89	11.24	11.09	
$2As_2O_5$	13.75	14.11	13.89	13.97;
$14MoO_3$	60.29	59.76	59.60	
$28H_2O$	15.07	14.89		

dann bildet sich aus dem Filtrate nach weiterer Konzentration die Verbindung $OAs(OMoO_2 . ONH_4)_3$ mit wechselndem Wassergehalt.

Bei Anwendung der doppelten Menge des Molybdats ($As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 14$) entstand die von GIBBS beschriebene Verbindung mit 5 Mol. H_2O

	berechnet:	gefunden:	
$5(NH_4)_2O$	9.07	9.00	8.68
As_2O_5	7.97	7.88	7.89
$16MoO_3$	79.89	80.03	
$5H_2O$	3.12	3.24	

sodann, gleichfalls weifs und mikrokrystallinisch, eine Verbindung $2(NH_4)_2O, As_2O_5, 6MoO_3$, der entweder die Konstitution

$$OAs\begin{matrix}OMoO_2.OMoO_2.ONH_4\\OMoO_2.ONH_4\\OH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad OAs\begin{matrix}(OMoO_2.ONH_4)_2\\OMoO_2.OH\end{matrix}$$

zukommt, für welche ein Analogon bisher nicht bekannt ist.

In beiden Fällen krystallisierte aus der Endlauge unverändertes $3(NH_4)_2O, 7MoO_3 + 4$ aq. aus.

Nach der Angabe von GIBBS soll auch aus

Arsensäure und Ammoniummolybdat

die Verbindung $5(NH_4)_2O, As_2O_5, 16MoO_3$ entstehen: Aber auch hierbei konnten nicht konstant zusammengesetzte Körper erhalten werden.[2] —

---

[1] *Amer. chem. journ.* III, 406.

[2] Die früher (*Diese Zeitschr.* 4, 278) besprochenen schön krystallisierten Phosphormolybdate mit dem Verhältnis $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$ können (vergl. *Gmelin-Kraut* II, 2, 198) durch direktes Zusammenbringen von Ammoniumphosphat und -molybdat in dem Verhältnis $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$ erhalten werden:

Die Wechselwirkung zwischen Arsenat und Molybdat verläuft jedenfalls derart, dafs — je nach den Versuchsbedingungen — entweder ersteres dem letzteren oder dieses jenem Basis entzieht, da, wie aus den Analysenergebnissen ersichtlich, eine direkte Addition beider Salze nicht eintritt!

Die Bildung der vorwiegend erhaltenen Verbindung

$$OAs(O.MoO_2.ONH_4)_3$$

kann durch folgende Reaktionen erklärt werden:

$$NH_4H_2AsO_4 + 3(NH_4)_2O,\ 7MoO_3 + 4H_2O = H_3AsO_4 + 7(NH_4HMoO_4)$$
$$= OAs(OMoO_2.ONH_4)_3 + 4(NH_4HMoO_4) + 3H_2O,$$

Das zunächst durch Aufnahme von Basis entstandene Dimolybdat kondensiert sich zum Teil mit der gebildeten freien Arsensäure, krystallisiert aber, da basischere Molybdate als $3(NH_4)_2O,\ 7MoO_3$ unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht entstehen, nicht als solches aus der Mutterlauge aus, sondern geht unter Ammoniakabgabe wieder in das angewendete Salz über.[1]

Andererseits kann man, wie früher[2] ausgeführt wurde, die Verbindung $3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 6MoO_3$ auch als Doppelsalz $NH_4H_2AsO_4 + (NH_4)_2O.3MoO_3$ betrachten: Dann würde dem Molybdat Basis entzogen werden, also ein Reaktionsverlauf eintreten, welcher die von PUFAHL ausgesprochene Ansicht,[3] dafs der Körper $5(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 16MoO_3$ ein Doppelsalz $NH_4H_2AsO_4 + 2[(NH_4)_2O,\ 4MoO_3]$ sei, stützen würde.

Auch Arsensäure kann nicht anders, als durch Entziehung von Basis auf Ammoniummolybdat einwirken.[4] —

Verbindungen mit höherem Molybdänsäuregehalt lassen sich durch Eintragen von mehr Säureanhydrid auch hier erhalten, aber wegen ihrer Leichtlöslichkeit schwierig rein darstellen. —

Es gelang nicht auf entsprechendem Wege zu gut krystallisierten Arsenverbindungen zu gelangen; auch hier bildeten sich stets weifse Körper von wechselnder Zusammensetzung.

[1] Das bei der Umsetzung erhaltene Produkt $7(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 14MoO_3$ kann als Gemenge von 2 Mol. $OAs(OMoO_2.ONH_4)_3$ und 1 Mol. NH_4HMoO_4 betrachtet werden, dessen Entstehung dann bei dieser Reaktion natürlich wäre.

[2] *Diese Zeitschr.* 2, 392.

[3] *Dissertation* 1888, S. 47.

[4] Versuche bei den leichter löslichen Natronsalzen durch Wechselwirkung beziehungsweise Einwirkung von Arsensäure in entsprechender Weise zu besser charakterisierten Körpern zu gelangen, mifslangen: Auch hier bilden sich stets weifse Körper, hauptsächlich wieder $OAs(OMoO_2.ONa)_3$. (Näheres siehe Dissertation von Herrn MESCHOIRER.)

B. Phosphorsäure enthaltende Verbindungen.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. bez. 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. ?O_4 bez. K_2HPO_4 entstehen, wie gezeigt,[1] die früher unbekannten er

$$\begin{matrix} OMoO_2OK & & OMoO_2.OK \\ OPOH & \text{und} & OPOMoO_2.OK \\ OH & & OH \end{matrix}$$

ı weifsen Zwischenprodukten und freier Phosphorsäure, ganz g den bei den Arsenaten entsprechenden Erscheinungen.

Aus

1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $NH_4H_2PO_4$

:e man wohl Krystallkrusten, die das Verhältnis

$$(NH_4)_2O : P_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= 15 : 8 : 34 : 88$$
$$= 9 : 7 : 19 : 21$$

ın, also fraglos die Verbindungen $2(NH_4)_2O$, P_2O_5, $4MoO_3$ und $_2O$, P_2O_5, $2MoO_3$ waren, erhalten, doch gelang wegen der neinen Löslichkeit nicht deren Reindarstellung, dagegen konnte .nwendung von

2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_2HPO_4$

ı der bekannten[2], schön krystallisierten Verbindung

$5(NH_4)_2O$, $2P_2O_5$, $10MoO_3 + 14$ aq. oder 7 aq.

Körper

$$OP\begin{matrix}(OMoO_2.ONH_4)_2 \\ OH\end{matrix} + 2\text{ aq}$$

stellt werden[2]

	berechnet:	gefunden:	
$2(NH_4)_2O$	11.40	10.51	10.79
P_2O_5	15.57	16.14	
$4MoO_3$	63.15	63.08	
$5H_2O$	9.88	10.00,	

en bei den Kaliverbindungen gemachten Erfahrungen vollständig :icht. —

)ie

irkung von Ammoniummolybdat auf Ammonphosphat ach den bisherigen Angaben von ZENKER, DEBRAY u. A.[3] so ıfen, dafs lediglich das schön krystallisierte $3(NH_4)_2O$, P_2O_5, $5MoO_3$ .q. entsteht.

)ies trifft jedoch nicht unbedingt zu: Mischt man die kochen- Lösungen beider Salze in einem solchen Verhältnis, dafs

---

Diese Zeitschr. 4, 286, 289.

Litteratur s. *Diese Zeitschr.* 4, 279.

Gmelin-Kraut II, 2, 198.

$P_2O_5 : MoO_3 = 1:5$ ist, so bildet sich eine, bei fortgesetztem Erhitzen stärker werdende, weiſse Trübung $3(NH_4)_2O$, $2P_2O_5$, $18MoO_3$, $8H_2O$ — jedenfalls wieder ein Gemenge — und auch beim Arbeiten in der Kälte schied sich — zunächst allmählich — dem Arsenat entsprechend zusammengesetztes $5(NH_4)_2O$, P_2O_5, $16MoO_3$ aus. Erst dann entstehen die bekannten groſsen Krystalle.

Auch hier bilden sich also die weiſsen Verbindungen, allerdings in viel geringerer Menge, doch ist deren Auftreten jedenfalls ein Beweis dafür, daſs auch bei der Wechselwirkung zwischen Phosphaten und Molybdaten keine glatte Addition unter Ammoniakabspaltung, sondern eine tiefergreifende Wirkung unter Aufnahme bez. Entziehung von Basis eintritt, und daſs man es in ihnen, wie früher ausgeführt, mit eigenartigen Doppelsalzen und nicht mit Salzen „komplexer Säuren" zu thun hat.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium, Berlin, N, 15. Dezember 1893.

Bei der Redaction eingegangen am 17. Dezember 1893.

ɔnnung des Thoriums von den seltenen Erden der und Yttriumgruppe durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium.

Von

L. M. Dennis und F. L. Kortright.[1]

ʼährend der Ausführung anderer Untersuchungen über die n Erden machten wir die Beobachtung, dafs auf Zusatz Lösung von stickstoffwasserstoffsaurem Kalium (KN_3) zur neu- Nitratlösung der Erden, welche aus dem Mineral Sipylit ge- n waren, ein weifser, flockiger Niederschlag entstand, während i weitem gröfsere Menge der Basen in Lösung blieb. Sowohl sprüngliche Lösung, als auch das Filtrat des durch stick- sserstoffsaures Kalium erhaltenen Niederschlages zeigten vor Spektroskop starke Erbium-Absorptionsbanden. Der Nieder- wurde mit Wasser ausgewaschen und in verdünnter Salpeter- gelöst; diese Lösung zeigte keine Absorptionsbanden.

s war demgemäfs ersichtlich, dafs das stickstoffwasserstoffsaure n eine recht scharfe Trennung gewisser Oxyde von dem Ge- der Erden, die in der ursprünglichen Lösung vorhanden bewirkt hatte. Um die Natur des Niederschlags festzustellen, n die Versuche mit gröfseren Mengen Material wiederholt, man die Erden aus Monazit benutzte, da unser Vorrat an nur ganz gering war.

[onazitsand aus Brasilien[2] wurde so weit als möglich von bei- gtem Menaccanit durch Waschen in einer Goldwäscher-Pfanne und dann mehrere Stunden lang mit konzentrierter Schwefel- erhitzt. Der Rückstand wurde in einzelnen geringen Mengen wasser gebracht und mehrere Stunden lang unter gelegent- . Umschütteln stehen gelassen. Die überstehende klare Flüssig- urde dann abgezogen und die eiskalte Lösung auf einmal mit ıure gefällt. Die so erhaltenen Oxalate der seltenen Erden n durch Dekantation mit heifsem Wasser, das etwa 1 Prozent

---

[1] Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von Hermann Moraht.

[2] Die grofse uns zur Verfügung stehende Menge dieses Materials (über verdanken wir dem Grofsmut des Herrn Professor Ricketts am Columbia- ː, sowie Herrn G. O. Gordon in New York City.

Salzsäure enthielt, gewaschen, bis die Waschwässer beim Schütteln mit Schwefelcyankalium und Äther nur noch eine schwache Reaktion auf Eisen gaben. Danach wurden die Oxalate in konzentrierter Salpetersäure gelöst, der gröfste Teil der überschüssigen Säure wurde abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst, verdünnt und durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, bis er frei von Kalk war, und dann in Salzsäure gelöst. Hierauf leitete man vier Stunden lang Schwefelwasserstoff durch die heifse Lösung; dann entfernte man die Flamme, während der Strom von Schwefelwasserstoff die Nacht hindurch im Gange blieb. Der sehr geringe Niederschlag, welcher sich gebildet hatte, wurde durch Filtration entfernt, das Filtrat vom Schwefelwasserstoff durch Erwärmen befreit, und die Erde abermals durch Oxalsäure gefällt. Diesen Niederschlag wurde, um ihn von den Spuren Eisen, die er noch enthielt, zu befreien, mit heifsem, schwach salzsaurem Wasser ausgewaschen, und dann getrocknet und geglüht.

Die so gereinigten Oxyde wurden in Salpetersäure gelöst, der gröfste Teil der überschüssigen Säure wurde durch Eindampfen entfernt, und die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit verdünntem Ammoniak nahezu neutralisiert.

Zu dieser Lösung wurde stickstoffwasserstoffsaures Kalium hinzugefügt, bis die Bildung eines Niederschlages aufhörte. Der weifse gelatinöse Niederschlag setzt sich ganz leicht ab, wenn die Lösung der Erden vor Zusatz des stickstoffwasserstoffsauren Kaliums beträchtlich verdünnt ist, oder wenn ein schneller Luftstrom nach Zusatz des Reagens durch die Lösung getrieben wird. Der Niederschlag wurde durch Dekantation mit Wasser gewaschen, bis er frei von Mutterlauge und Kaliumsalzen war; dann wurde er in Salzsäure gelöst und die Lösung durch Oxalsäure gefällt.

Eine Probe dieses Niederschlages, in Salpetersäure gelöst und zur Trockne verdampft, lieferte einen Rückstand, welcher bei der Prüfung in der Bunsenflamme vor dem Spektroskop keine Linien zeigte. Aufserdem zeigte die konzentrierte neutrale Nitratlösung dieses Niederschlages keine Absorptionsbanden. Eine Probe dieser Lösung, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Bleidioxyd gekocht, blieb farblos, ein Beweis für die Abwesenheit irgend nachweisbarer Mengen von Cerium.

Nach diesen Versuchen erschien es wahrscheinlich, dafs die durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium gefällte Erde Thorerde war. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden die aus einer Probe nor-

gischen Thorits gewonnenen Erden in Salpetersäure gelöst, Kaliıge im Überschufs hinzugefügt und 24 Stunden lang durch die üssigkeit und suspendierten Niederschlag Chlor hindurchgeleitet. ır dann noch verbleibende Niederschlag wurde nunmehr abfiltriert, llig ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung durch reine ıalsäure gefällt, und der Niederschlag wiederum sorgfältig auswaschen. Zu der nahezu neutralen Nitratlösung, die aus diesem ıalat dargestellt war, wurde stickstoffwasserstoffsaures Kalium im ɔerschufs hinzugefügt: es entstand ein voluminöser, gelatinöser ifser Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak zum Filtrat dieses ederschlages trat nach einigen Stunden nur ein sehr geringer ederschlag auf.

Das Äquivalent der Erde, welche durch stickstoffwasserstoffres Kalium aus den Monazit-Erden gefällt war, wurde hierauf ıähernd bestimmt durch Umwandlung der Erde in Oxalat, Trocknen selben bei 100° C., Wägen, Glühen bis zur Gewichtskonstanz und gen des resultierenden Oxydes. Wenn man für das bei 100° C. rocknete Oxalat die Zusammensetzung $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ annimmt, ergaben drei Bestimmungen Th = 232.1, 232.7 und 232.4 (O = 16), ıche Resultate recht gut mit der von Ostwald als wahrscheinlichst genommenen Zahl übereinstimmen, nämlich Th = 232.4.

Schon bei Beginn der Arbeit fanden wir, dafs der durch stickffwasserstoffsaures Kalium entstandene Niederschlag beim Erhitzen : einem Platintiegel-Deckel in der Flamme einfach zu einem ifsen Pulver eintrocknete, ohne im mindesten die explosive Eigenaft zu zeigen, welche andere von Curtius beschriebenen, stickfwasserstoffsauren Salze besitzen. Es wurde nunmehr eine neutrale sung von Thoriumnitrat durch Zusatz von Ammoniak zur schwach ren Thoriumlösung dargestellt, bis sich ein schwacher bleibender derschlag bildete. Der Niederschlag wurde abfiltriert, und zu n Filtrat fügte man eine neutrale geruchlose Lösung von stickffwasserstoffsaurem Kalium hinzu. Es bildete sich der gewohnte derschlag, und gleichzeitig wurde der charakteristische Geruch h Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar, ein Beweis, dafs beim Fällen ı Thorium durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium wenigstens ein l der Stickstoffwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird. Eine Probe Niederschlags, in Salpetersäure gelöst,[1] mit Kaliumkarbonat ıtralisiert und mit Essigsäure angesäuert, lieferte mit Silbernitrat

[1] Dabei war kein Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure bemerklich.

keinen Niederschlag. Eine auf gleiche Weise mit etwas stickstoffwasserstoffsaurem Kalium angestellte Probe ergab einen schweren Niederschlag. Da es somit schien, daſs der Niederschlag Thoriumhydroxyd sei, wurde eine Analyse von einer frisch dargestellten Probe ausgeführt. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, um das Kaliumsalz zu entfernen und dann in einer kohlensäurefreien Atmosphäre abfiltriert. Der Niederschlag wurde in einem Rohr in einem kohlensäurefreien Luftstrom bei 100° getrocknet. Dann wurden gewogene Mengen des Niederschlags geglüht und das rückständige Thoriumoxyd hierauf gewogen.

	Berechnet für: $Th(OH)_4$:	Gefunden: 1	2	3
ThO_2	88.01	84.95	85.52	85.72

Obwohl diese Resultate besser mit dem Hydroxyd, als mit irgend einer anderen Thoriumverbindung, die man hier erwarten könnte, übereinstimmen, so lieſs doch ihre bedeutende Abweichung vom theoretischen Wert es wahrscheinlich erscheinen, daſs der Niederschlag ungeachtet der eingehaltenen Vorsichtsmaſsregeln während der Analyse Kohlensäure absorbiert habe. Diese Vermutung wurde dadurch bestätigt, daſs der geglühte Niederschlag beim Behandeln mit Salpetersäure ein Gas entwickelte, welches in Barytwasser eine Trübung hervorrief. Eine Wiederholung der Analyse war leider unmöglich, da unser Vorrat an stickstoffwasserstoffsaurem Kalium aufgebraucht war. Eine bedeutende Menge dieses Reagens wird zur Zeit dargestellt, mit welcher die weitere Untersuchung der Natur des Niederschlags und der Vollständigkeit der Trennung von den anderen Erden durchgeführt werden wird.

Darstellung des stickstoffwasserstoffsauren Kaliums.

Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde nach der Methode von Wilhelm Wislicenus[1] dargestellt, wobei die Form des benutzten Apparates eine geringe Modifikation des von Hopkins[2] vorgeschlagenen bildete. Ein Eisenblechcylinder von 12 ccm Höhe und 8 ccm Durchmesser und am Boden geschlossen, wird in einen groſsen Cylinder von 15 ccm Höhe und 18 ccm Durchmesser eingesetzt, wobei der letztere wie ein Luftbad wirkt. Der innere Cylinder ragt ein kurzes Stück über den Rand des groſsen Cylinders empor und ist mit einem dichtschlieſsenden Eisendeckel versehen. In

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2084.
[2] *Science*. Vol. 22, Nr. 544, S. 1.

em Deckel befinden sich drei Öffnungen, eine zur Einleitung des noniaks oder Stickoxyduls, die zweite für deren Entweichen, und dritte für das Thermometer. Etwa 25 g metallisches Natrium len in eine kleine Eisenschale gebracht, und diese wird dann len inneren Cylinder gestellt. Dann wird trockenes Ammoniak- eingeleitet, und das Bad durch einen Bunsenbrenner, der ır. den äufseren Cylinder gestellt wird, bis auf eine Temperatur etwas über 300° C. erhitzt. Wenn sich das geschmolzene Na- m in das Amid verwandelt hat, wird die Temperatur bis auf °—230° gesenkt und Stickoxydul eingelassen. Das stickstoff- serstoffsaure Natrium wird dann in Wasser gelöst, die Lösung verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und die Stickstoffwasserstoff- :e in Wasser überdestilliert. Die wässerige Lösung der Säure de dann zu einer Lösung von Kaliumkarbonat bis zur ganz stark :en Reaktion hinzugefügt. Diese Lösung wurde zur Hervorrufung Fällung benutzt.

Cornell University, Ithaca, N. Y., 4. Dezember 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1893.

Elektrolytische Trennungen.

Von

Edgar F. Smith.

Herr H. Freudenberg veröffentlichte vor kurzem einen Arti betitelt: „Ueber die Bedeutung der elektromotorischen Kraft elektrolytische Metalltrennungen", [1] in welchem Thatsachen von gr Bedeutung für alle Diejenigen enthalten sind, welche an der stimmung und Trennung von Metallen auf elektrolytischem W Interesse nehmen. Einige Behauptungen sind jedoch von H Freudenberg gemacht worden, auf welche ich pflichtgemäſs Antwort schuldig bin. Auf Seite 116 finden sich z. B. diese Ze „auch gelingt eine Trennung (Kupfer) von Kadmium, welche bi nur bei Gegenwart von Salpetersäure möglich schien, vortreff wenn man die Lösung mit 10—20 ccm verdünnter Schwefels versetzt und mit einer Spannung von 2 Volt elektrolysiert. Kupfer wird rasch und völlig kadmiumfrei gefällt."

Ganz genau dieselbe Trennung wurde vor drei Jahren er reich ausgeführt und zwar von Smith und Frankel, [2] wie sich Nachlesen der Litteratur, sowie aus den angeführten Beisp ergiebt, wie folgt:

1) Zu einer Lösung, enthaltend 0,1975 g Kupfer und 0.1828 g Kadn wurden 10 ccm Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.09) gefügt und dann 100 Wasser. Ein Strom, welcher 0.3 ccm elektrolytischen Gases in der Minut zeugte, wirkte zwölf Stunden lang auf obige Lösung ein. Das niedergeschl Kupfer wog 0.1968 g.

2) Ein zweiter unter analogen Bedingungen angestellter Versuch, mi alleinigen Ausnahme, daſs das Schwefelsäure-Volumen 15 ccm betrug, 0.1975 g Kupfer.

Während Herr Freudenberg sich der Thatsache wohl be ist, daſs Smith und Frankel durch die Elektrolyse von Lösu metallischer Doppelcyanide manche Trennungen bewerkstelli scheint er doch nicht völlig vertraut zu sein mit allem, wa dieser Richtung geleistet worden ist. So spricht er [3] von der T nung des Quecksilbers von Kupfer und spielt auf die schon lä

[1] *Zeitschr. für phys. Chemie*, 12, 97.

[2] *Am. Chem. Journ.* 12, 104—112 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* Ref. 413.

[3] l. c. Seite 113.

von SMITH und FRANKEL gemachte Beobachtung an, daſs die Trennung keine befriedigende sein würde, wenn die Menge des Kupfers 20 Proz. des Quecksilbers übersteigt. Dies ist richtig; wenn Herr FREUDENBERG jedoch die Veröffentlichungen geprüft hätte, welche später von diesem Laboratorium ausgingen, so würde er gefunden haben, daſs SMITH und MC.CAULEY[1] beobachteten, daſs „es nicht nur möglich ist, diese Metalle (Quecksilber und Kupfer), wenn zusammen in gleichen Mengen gegenwärtig, vollständig zu trennen, sondern auch dann, wenn die Menge des Kupfers sich auf das Doppelte der Quecksilbermenge beläuft. Kurz — die Trennung läſst sich ebenso leicht und genau machen, als die irgend eines anderen Metalles, wie z. B. diejenige des Zinks von Quecksilber. Ferner beeinfluſst die Gegenwart von Zink, Nickel oder anderer Metalle in keiner Weise die Trennung des Quecksilbers von Kupfer".

Ich begrüſse daher die Resultate der von Herrn FREUDENBERG angestellten Versuche als eine Bestätigung der von SMITH und MC.CAULEY veröffentlichten Arbeiten.

Die Beobachtung des Herrn FREUDENBERG[2] in Bezug auf die Ablösung des Goldes, wenn direkt auf Platin niedergeschlagen, wird sich als veraltet[3] erweisen.

Was nun die auf Seite 117 angeführte Kritik über die Trennung des Wismuth von Kupfer in Gegenwart von Cyankalium und Citronensäure anbetrifft, so möchte ich nur hinzufügen, daſs SMITH und FRANKEL zahlreiche Trennungen dieser beiden Metalle auf dieselbe Weise ausführten. Ihre Resultate waren äuſserst zufriedenstellend. Es ist wahr, daſs sie niemals gröſsere Quantitäten als 0.1 g benutzten. Die Gefäſse, in welchen die Zersetzungen vorgenommen wurden, waren groſs und boten mehr denn genügende Oberfläche dar, so daſs der Wismuthniederschlag in jedem Falle befriedigte.

Die Trennung des Kupfers von Arsenik in ammoniakalischer Lösung, wie sie auf Seite 118 in Herrn FREUDENBERGS Artikel beschrieben ist, wurde bereits erfolgreich ausgeführt und zwar von MC.CAULEY[4] und von SMITH und FRANKEL.[5]

Wiederum bestätigt Herr FREUDENBERG[6] eine längst von SMITH und FRANKEL gemachte Beobachtung in Bezug auf die unvollständige

---

[1] *Journ. Analyt. Chem.* 5, 489 und *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 24, 2936.
[2] l. c. Seite 114.
[3] Siehe *Journ. Analyt. Chem.* 5, 204.
[4] *Chem. Ztg.* 14, 509. [5] *Amer. Chem. Journ.* 12, 428.
[6] S. 122.

Trennung des Kadmiums von Nickel in Cyanidlösung. Allem Anschein nach ist Herrn FREUDENBERG jedoch eine spätere Reihe von Versuchen derselben Chemiker entgangen, in welchen sie nachwiesen, dafs Kadmium und Nickel in Cyanidlösung auf elektrolytischem Wege getrennt werden können, wenn der zu elektrolysierenden Lösung kaustisches Kali hinzugefügt wird. Ein Beispiel wird die Sache erläutern:

Eine Lösung, enthaltend 0.1723 g Kadmium, 0.1600 g Nickel, 2 g kaustisches Kali, 2,5 g Cyankalium, zu welcher 150 ccm Wasser gegeben waren, wurde vermittelst eines Stromes elektrolysiert, welcher 2,2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene Kadmium war frei von Nickel, es wog 0.1723 g.[1]

Wie Herr FREUEDNBERG ganz richtig auf Seite 124 hinzufügt, „haben die Cyanverbindungen . . . jedoch unsere Trennungsmethoden bedeutend erweitert“.

Dies ist zur Evidenz durch die zahlreichen Trennungen bewiesen, welche im hiesigen Laboratorium in Lösungen solcher Verbindungen erfolgreich angestellt worden sind, wie folgt:

Kadmium von Zink, Arsen, Wolfram, Molybdän, Osmium, Nickel und Kobalt;

Gold von Palladium, Platin, Kupfer, Kobalt, Zink und Nickel.

Quecksilber von Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Palladium, Arsen, Wolfram, Molybdän, Platin und Osmium, und

Silber von Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Arsen, Wolfram, Molybdän, Platin und Osmium.[2]

---

[1] *Journ. Anal. Chem.* 6 und *Ber. deutsch. chem. Ges*, 25, 784.

[2] *Amer. Chem. Journ.* 11, 352, 264; 12, 428; 13, 417; *Journ. Frankl. Inst.* (Dezember 1889). — *Journ. Anal. Chem.* 5, 489; 6, 87.

Universität von Pennsylvanien, 10. November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1893.

Elektrochemische Notizen.

Von

EDGAR F. SMITH.

Nachdem ich experimentell gezeigt,[1] dafs Wismut von Kupfer, ler von Blei, oder Quecksilber nicht unter Einhaltung der von errn A. CLASSEN in seiner „Elektrolyse“ gegebenen Vorschriften[2] ›trennt werden können und Herr CLASSEN die Richtigkeit meiner ehauptungen bestätigt hat,[3] möchte ich im Interesse der Sache, e Methoden der Elektrolyse auf möglichst sichere Grundlage zu ellen, auf einige fernere Stellen aus CLASSENS „Elektrolyse“ hinweisen.

CLASSEN sagt beispielsweise auf Seite 147: „die in Schwefel- ıtrium unlöslichen Sulfide von Wismut und Blei löst man in ılpetersäure × × × Das Blei scheidet man — — als Superoxyd ›, S. 88.“ Hier giebt Herr CLASSEN den Rat, das Blei als ıperoxyd in einer salpetersauren Lösung auszuscheiden, welche 'ismut enthält, — während er weifs, dafs dies unmöglich ist.[4] uf derselben Seite beschreibt A. CLASSEN die elektrolytische Trennung ›s Quecksilbers von Wismut, welche er früher an anderer Stelle rwirft.[5] Auf Seite 162 wiederum kann man lesen „und scheidet s dieser Lösung (salpetersaure) Kupfer und Blei ab (S. 124). Nach ıtfernung der Salpetersäure × × × führt man das Wismutnitrat Chlorid über.“ Wir haben hier Kupfer, Blei und Wismut in lpetersäure; — es wird vorgeschlagen, die beiden ersten ver- ttelst des Stromes zu entfernen. Die Versuche von SMITH und LTAR[6] bewiesen, dafs genau dasselbe Gemenge von Elementen :ht auf diese Weise getrennt werden kann, — und Herr CLASSEN ifs dies auch.[7] Auf Seite 167 finden wir: „man digeriert die hwefelmetalle mit Salpetersäure × × × × und fällt aus dieser ıpfer und Silber als Metall und Blei als Superoxyd × × × und ismut von einem Rest von Blei nach S. 128.“ Die auf S. 128 gegebene Trennung ist unmöglich — denn Blei und Wismut :ten zusammen auf. In der zur Analyse von Wismutglanz auf 177 angegebenen Anleitung findet sich: „Den abfiltrierten und sgewaschenen Niederschlag löst man in Salpetersäure, fällt das ıpfer elektrolytisch und bestimmt in der elektrolysierten Flüssig- it das Wismut.“ Und in dem folgenden Absatz kann man

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 416, 419; **4**, 96. — [2] S. 80, 123, 144. — [3] *Diese Zeitschr.* 234. — [4] *Diese Zeitschr.* **4**, 234; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 938.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 323. — [6] *Diese Zeitschr.* **3**, 419.

[7] *Diese Zeitschr.* **4**, 234 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 938.

lesen: „enthielt × × × Wismutoxychlorid auch kleine Mengen von Blei, so entsteht neben Kupfer, auf der pos. Elektrode ein Anflug von Superoxyd". Sehr richtig, — das Kupfer, sowohl wie das Blei werden sich als mit Wismut versetzt ergeben.

Ich könnte noch weitere Beispiele anführen, welche beweisen, dafs Herr Classen Behauptungen in seinem Buche zuläfst, welche seinem persönlichen Wissen widersprechen, — jedoch der Raum erlaubt es nicht.

Auf die von Herrn Classen in seiner Entgegnung angeführten Bemerkungen in Bezug auf die Übersetzungen seines Buches, sowie über die Beziehung meiner „Electrochemical Analysis" zu seinem Buche („Elektrolyse") werde ich gelegentlich und an geeigneter Stelle zurückkommen.

Universität von Pennsylvanien, 24. November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1894.

Bemerkung zu obiger Notiz von A. Classen.[1]

Zu Vorstehendem gestatte ich mir folgendes zu bemerken. Ich habe schon vor Herrn E. Smith den Nachweis erbracht,[2] dafs die nicht von mir herrührenden Methoden[3] zur Trennung des Kupfers von Wismut, des Wismuts von Quecksilber, des Wismuts von Blei nicht quantitative sind und an dieser Stelle[4] bereits bemerkt, dafs diese Thatsachen in meiner Elektrolyse leider nicht berücksichtigt worden sind. Die sogenannten elektrochemischen Notizen sind demnach gegenstandslos. Der Autor eines Buches kann ja nur dankbar sein für Berichtigung von Irrtümern, wenn solches an der richtigen Stelle und in gehöriger Form geschieht, allein nach Herrn Smith gewinnt es den Anschein, als ob die bezeichneten Methoden wider besseres Wissen aufgenommen worden seien. Herr Smith motiviert diese Notizen im Interesse der Sache, um die Methoden der Elektrolyse auf möglichst sichere Grundlage zu stellen. Die bisherigen Publikationen des Herrn Smith auf bezüglichem Gebiete entbehren indes der nötigen sicheren Grundlage, eine Thatsache, auf welche bereits von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde.

Der heiklen Frage der Aneignung meiner Bücher geht Herr Professor Smith erklärlicherweise aus dem Wege. A. Classen.

---

[1] Die elektrochemischen Notizen wurden von der Redaktion Herrn A. Classen, als Mitherausgeber der anorganischen Zeitschrift, vor dem Abdruck übersandt. Nachdem die Herren E. F. Smith und A. Classen durch obige Bemerkungen nun nochmals ihre Ansichten über den Wert spezieller elektrochemischer Methoden geäufsert haben, ist diese Angelegenheit für die *Zeitschrift für anorganische Chemie* abgeschlossen. Die Redaktion.

[2] Vergl. *Diese Zeitschr.* **4**, 235.

[3] Sämtliche von mir herrühenden Methoden sind mit Belägen in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* publiziert.

[4] *Diese Zeitschr.* **4**, 236.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1894.

Zur Konstitution der Platosooxalylverbindungen.

Von

H. G. Söderbaum.

In seiner interessanten Abhandlung „Über die Konstitution der norganischen Verbindungen“[1] hat bekanntlich A. Werner neuerings die Isomerie der ammoniakalischen Platinverbindungen unter ugrundelegung der stereochemischen Anschauungsweise zu erklären esucht. Daran anknüpfend hat Werner gleichfalls eine ähnliche eutung der von mir vor mehreren Jahren[2] untersuchten isomeren eihen der Platosooxalylverbindungen vorgeschlagen, und zwar im inne der Raumformeln:

$$\begin{matrix} & H_2O \\ K-CO_2-CO_2 & \end{matrix}\!\!>\!Pt\!<\!\!\begin{matrix} CO_2-CO_2-K \\ OH_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix}\!\!>\!Pt\!<\!\!\begin{matrix} CO_2-CO_2-K \\ CO_2-CO_2-K \end{matrix}$$

Es mufs zunächst offen gestanden werden, dafs dieser Vorschlag ıf den ersten Anblick viel Bestechendes hat, um so mehr als die eutung dieser eigentümlichen Isomerie vom strukturchemischen andpunkte aus gewisse Schwierigkeiten darbietet. Wie indessen ein ick auf die oben angeführten Formeln darthut, wird nach Werners ıffassung das Vorhandensein wenigstens zweier Wassermoleküle in n fraglichen Salzen als unerläfsliche Bedingung der Isomerie rausgesetzt.

Man sollte demnach meinen, die isomeren, wasserhaltigen Platosoalate müfsten miteinander identisch werden, sobald es gelingen ırde, das Wasser vollständig und ohne gleichzeitig eintretende fere Zersetzung auszutreiben, und zwar deshalb, weil die Verhiedenheit der beiden Salzreihen eben durch die verschiedene ellung der beiden H_2O-Gruppen gegenüber den Säureradikalen dingt werden soll.

Werner giebt nun an, dafs „Kalium- und Ammoniumsalze zwei oleküle Wasser enthalten, welche ohne Zersetzung nicht entfernt ırden können.“ Insofern diese Angabe die Ammoniumsalze becksichtigt, stimmt sie mit den von mir früher gemachten Beob-

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 317.

[2] *Studier öfver platooxalylföreningar*, Upsala 1888 (vergl. *Ber. deutsch. m. Ges.* **19**, 203, Ref.; *Bull. soc. chim.* **45**, 188—193).

achtungen völlig überein. Was dagegen das gerade als Beispiel erwählte Kaliumsalz betrifft, so hatte ich[1] gefunden, dafs sowohl die dunkle als die helle Modifikation desselben bei 100° ihren Wassergehalt vollständig abgeben. Weil nun diese Beobachtung sich mit der Angabe WERNERS nicht gut vereinigen liefs, sah ich mich veranlafst, die diesbezüglichen Analysen noch einmal und zwar etwas eingehender zu wiederholen, um darüber zu entscheiden, ob etwa meinerseits ein Irrtum vorliege. Es wurden dabei folgende Zahlen erhalten:

A. Das wasserhaltige gelbe Kaliumsalz („helle Modifikation") wurde bei 100° erhitzt.

1) 0.8525 g verloren 0.0629 g Wasser.

2) 0.7538 g verloren 0.0557 g Wasser.

Berechnet für $K_2PtC_4O_8 + 2H_2O$:		Gefunden:	
		1.	2.
$2H_2O$	7.43	7.38	7.39 °/₀

3) Das zu den Analysen 1) und 2) angewandte Salz, welches auch nach dem Erhitzen, also im wasserfreien Zustande, seine helle Farbe behielt, konnte in heifsem Wasser gelöst werden, ohne dabei den geringsten Rückstand — etwa von metallischem Platin — zu liefern. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte es in seiner ursprünglichen Form und zwar mit unveränderter Zusammensetzung wieder aus:

0.4833 g gaben 0.0362 g Wasser und 0.1950 g Platin.

Berechnet für $K_2PtC_4O_8 + 2H_2O$:		Gefunden:
Pt	40.14	40.34 °/₀
$2H_2O$	7.43	7.50 °/₀

B. Das wasserhaltige kupferrote Kaliumsalz („dunkle Modifikation") wurde ebenfalls bei 100° erhitzt.

4) 0.3037 g verloren 0.0218 g Wasser.

5) 0.5633 g verloren 0.0430 g Wasser.

Berechnet für $K_2PtC_4O_8 + 2H_2O$:		Gefunden:	
		1.	2.
$2H_2O$	7.43	7.18	7.63 °/₀

6) Das zu Analysen 4) und 5) angewandte Salz, dessen dunkle Farbe sich beim Erhitzen nicht im mindesten geändert hatte, wurde in Wasser vollkommen klar gelöst. Beim Behandeln mit Wasser nahm es davon zwei Moleküle wieder auf.

0.3762 g gaben 0.0277 g Wasser und 0.1527 g Platin.

---

[1] l. c.

Berechnet für $K_2PtC_4O_8 + 2H_2O$:		Gefunden:
Pt	40.14	40.59 %
$2H_2O$	7.43	7.36 „

s diesen Daten geht mit genügender Deutlichkeit hervor,
dafs die betreffenden isomeren Kaliumsalze bei 100° ihren
gehalt vollständig abgeben;
dafs hierbei sonst nicht die geringste Zersetzung stattfindet;
dafs die Isomerie auch zwischen den wasserfreien Verbin-
erhalten bleibt.

e leicht zu ersehen, lassen sich diese Thatsachen mit den
ılagenen Raumformeln nicht in Einklang bringen. Ich glaube
erechtigt zu sein, die von mir früher aufgestellten Struktur-
vorläufig noch aufrecht zu halten, weil diese mit den bis
nittelten Thatsachen jedenfalls nicht im Widerspruch stehen.

---

erlaube mir hier noch eine Beobachtung zu erwähnen, die
ɔn vor längerer Zeit gemacht hatte und die vielleicht für die
ıng der vorliegenden Frage einige Bedeutung haben kann.
eht sich auf die ausgeprägte Neigung der dunklen Platoso-
e, saure Salze zu liefern.

wurde z. B. ein saures Kaliumsalz dargestellt, dafs der
zufolge die empirische Formel $HK_5Pt_3(C_2O_4)_6 + 6$ aq. be-
ıufs.

Berechnet für $HK_5Pt_3C_{12}O_{24} + 6H_2O$:		Gefunden:
K	13.78	13.55 %
Pt	41.22	41.34 „
C	10.17	10.07 „
H	0.92	0.93 „

ige Zusammensetzung erwies sich auch nach mehrfachem
tallisieren der Substanz als völlig konstant. Das Salz kry-
t, ganz wie das entsprechende neutrale Kaliumplatosooxalat,
erfarbenen, glänzenden Nädelchen, wird aber durch einen
ı helleren Farbenton gekennzeichnet. Von der gelben, nur
riger Lösung existierenden Säure konnten dagegen ähnliche
alze nicht erhalten werden.

s hohen Molekulargewichtes wegen, das zufolge der Zusam-
ung diesem sauren Platosooxalate mit Notwendigkeit zukommt,
s sehr nahe liegen, auch die neutralen Salze der dunklen
ls polymere Verbindungen aufzufassen. Unter dieser Voraus-

setzung wäre die Umwandlung der dunklen Säure in die helle Modifikation beim Verdünnen der Lösung einfach als eine Dissoziationserscheinung zu deuten. Wie schon in der oben citierten Monographie der Platosooxalylverbindungen hervorgehoben wurde, giebt es indessen andererseits verschiedene Gründe, welche gegen eine derartige Auffassung sprechen.

Gothenburg, Januar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1894.

Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums.

Von

Gerhard Krüss.

Zweite Mitteilung.

Versuche, welche früher in Gemeinschaft mit Herrn C. Volck usgeführt wurden[1], zeigten, daſs die Existenz der von Berzelius nd von Chydenius angenommenen Verbindungen ThS_2 und $Th_3O_4S_2$ icht erwiesen ist. In diesen Schwefelthoriumverbindungen wurden on früheren Autoren keine Schwefelbestimmungen, sondern lediglich estimmungen der Thorerde ausgeführt. Durch vollständigere Analyse nden dann C. Volck und der Verfasser in diesen Verbindungen stets nnähernd das Verhältnis Th : S = 1 : 1, so daſs die Bildung eines ulfüres ThS, oder eines Oxysulfides ThOS wahrscheinlicher war. uch ergab sich, daſs ein schwarzes Thoriumsulfid nicht existiert, a das Chydeniussche sogenannte „schwarze Thoriumsulfid" seine unkle Farbe nur einem Kohlenstoffgehalte der Präparate verdankte.

Die Untersuchung dieser Schwefelverbindungen des Thoriums ingt besondere Unbequemlichkeiten mit sich, weil diese Körper ährend ihrer Darstellung bei höherer Temperatur mit groſser Berde Sauerstoff absorbieren und hierdurch allmählich thorerdehaltig rden, auch wenn nur sehr geringe Mengen Sauerstoff dem benutzten hwefelwasserstoff- oder Kohlensäurestrome beigemengt waren. rner ist die Analyse gerade der Sulfide des Thoriums wegen der hwerlöslichkeit dieser Körper, sowie auch derjenigen des Thoriumfates etwas schwierig. Es war auf die Trennung der Thorerde n der Schwefelsäure besondere Sorgfalt zu verwenden, wenn diebe richtig durchgeführt sein sollte.

Mit Rücksicht auf das Interesse, welches das Studium der oriumverbindungen für die Stellung des Thoriums in der Mitte s Systems und für die Gruppierung der anderen Elemente um se Mitte darbietet, sowie bei der wachsenden Bedeutung der Thorde in technischer Beziehung, sei die Fortsetzung der früheren rsuche über Schwefelthorium mitgeteilt. Im Anschluſs hieran llen noch einige andere Beobachtungen über Thoriumverbindungen sprochen werden.

[1] *Diese Zeitschr.* 5, 75—80.

Untersuchung des schwarzen, sogenannten Thoriumsulfides.

Dieselbe beschäftigte sich mit der Natur der Thorium-Schwefelverbindung, welche sich bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thorerde bei hoher Temperatur neben Kohleabscheidung bildet.

Thoriumoxalat wurde durch Glühen in weifses Oxyd übergeführt und nach CHYDENIUS Vorschrift in möglichst luftfreier Atmosphäre mit Schwefelkohlenstoffdämpfen behandelt. Mehr als sechs Stunden wurde zunächst Kohlensäure durch den Apparat geleitet und hierauf dieser Strom durch einen Wasserstoffstrom, welcher durch Schwefelkohlenstoff ging, ersetzt. Nachdem der mit CS_2 beladene Wasserstoff lange Zeit die Thorerde passiert hatte, wurde die Erde mehrere Stunden auf helle Rotglut im CS_2-Strome erhitzt und unter gleichen Bedingungen erkalten lassen. Diese Operationen wurden bis zur Gewichtskonstanz der entstandenen Produkte wiederholt. Dieselben waren grauschwarz bis schwarz, je nach der Menge ausgeschiedenen Kohlenstoffes; sie lösten sich langsam beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure, etwas leichter durch Behandeln mit Königswasser. Durch solches stundenlanges Digerieren mit heifser Säure wurden die zur Analyse abgewogenen Proben in Lösung gebracht und nach starkem Verdünnen der Flüssigkeiten Thorerde und darauf Baryumsulfat ausgefällt.

Analyse von Präparat No. 1, ausgeführt von Herrn Dr. C. WISCHIN.

Angew. Subst. = 0.1590 g; durch 8stündiges Digerieren mit konz. heifser HNO_3 gelöst.

Gef.: ThO_2 = 0.1476 g = 0.1297 g Th = 81.6 % Th

Gef.: $BaSO_4$ = 0.0971 g = 0.0133 g S = 8.4 % S

Angew. Subst. = 0.5775 g mit Bleichromat zur Kohlenstoffbestimmung verbrannt.

Gef.: CO_2 = 0.0728 g = 0.0199 g C = 3.4 % C

Die Summe der gefundenen Prozente beträgt 93.4 und die Differenz gegen 100, welche wohl einem Sauerstoffgehalte der Substanz entspricht, 6.6 %. Betrachtet man die 3.4 % C als mechanische Beimengung, als welche sich der Kohlenstoff schon qualitativ deutlich sichtbar erwies, und rechnet die übrigen Prozentzahlen auf 100 Teile angewandter Substanz um, so erhält man für

Präparat No. 1.

	Gefundene Prozente:	Berechnete Prozente für ThOS:	ThO_2:	ThS_2:	ThS:
Th	84.5	82.9	87.9	78.4	87.9
S	8.7	11.4	—	21.6	12.1
O (Differenz)	6.8	5.7	12.1	—	—

Liegt lediglich ein Gemenge von ThO_2 und ThS_2 vor, so müfste dieses ca. 50 % ThO_2 enthalten, da ungefähr die Hälfte der für

[hO$_2$ berechneten Sauerstoffmenge im Präparat gefunden wurde.)ann hätten die gefundenen Schwefelprozente auch ca. $= \frac{21.6}{2}$ sein nüssen; dieses ist nicht der Fall. Die gefundenen Prozentzahlen timmen besser überein mit der Bildung von ThOS, welchem noch mangegriffene ThO_2 beigemengt blieb.

Analyse von Präparat No. 2, ausgeführt von Herrn E. Thiele.

1) Angew. Subst. = 0.0978 g
durch konz. HNO_3 gelöst. Gef.: ThO_2 = 0.0946 g = 0.0831 g Th = 85.0 °/$_0$ Th
Gef.: $BaSO_4$ = 0.0754 g = 0.01037 g S = 10.6 °/$_0$ S

2) Angew. Subst. = 0.0436 g
durch konz. HNO_3 gelöst. Gef.: ThO_2 = 0.0425 g = 0.0374 g Th = 85.6 °/$_0$ Th
Gef.: $BaSO_4$ = 0.0301 g = 0.0041 g S = 9.5 °/$_0$ S

Die angewandte Substanz wurde bei den folgenden Bestimmungen durch lühen im O-Strom in ThO_2 übergeführt, die entweichenden Gase quantitativ ı Kalilauge + Bromwasser geleitet und nach entsprechender Behandlung dieser ösung $BaSO_4$ aus der Lösung gefällt:

3) Angew. Subst. = 0.2233 g. Gef.: ThO_2 = 0.2113 g = 0.1857 g Th = 83.2 °/$_0$ Th
Gef.: $BaSO_4$ = 0.1553 g = 0.0213 g S = 9.5 °/$_0$ S

4) Angew. Subst. = 0.1890 g. Gef.: ThO_2 = 0.1778 g = 0.1562 g Th = 82.7 °/$_0$ Th
Gef.: $BaSO_4$ = 0.1438 g = 0.0197 g S = 10.4 °/$_0$ S

5) Angew. Subst. = 0.3440 g
mit Bleichromat verbrannt = 0.0182 g CO_2 = 0.0050 g C = 1.44 °/$_0$ C

Da auch Präparat No. 2 bei höherer Temperatur aus CS_2 und ThO_2 ge-ldet war, so mufste es wasserfrei sein und die Differenz 100 − (Th °/$_0$ + S °/$_0$ + C °/$_0$) nem Sauerstoffgehalte entsprechen. Rechnet man letzteren, sowie die für Th und gefundenen Werte auf 100 Teile um, so ergiebt sich:

Präparat No. 2.

	Gefundene Prozente 1.	2.	3.	4.	Mittel	Laut 1. Mitteilung für schwarzes Schwefel-Thorium im Mittel gefundene Prozente
ı	86.2	86.9	84.3	83.9	85.3	84.7
	10.8	9.6	9.7	10.6	10.2	9.9
(Differenz)	3.0	3.5	6.0	5.5	4.5	5.4

Obige Resultate weisen zu beträchtliche Differenzen untereinander ıf, als dafs man aus den Mittelwerten derselben direkt auf irgend n reines Thoriumoxysulfid schliefsen könnte, und es sei darauf ngewiesen, dafs die zu den Analysen 1—4 des Präparates No. 2 nutzten Substanzmengen je nach der Lage bei der Darstellung ı Verbrennungsrohr etwas verschiedene Farben zeigten und somit ch geringe Verschiedenheiten in der Zusammensetzung gehabt ben mögen. Die Resultate wurden dennoch mitgeteilt, weil ihre ittelwerte mit den vor kurzem von Krüss und Volck für das

schwarze Schwefelthorium gefundenen Zahlen[1] annähernd übereinstimmen und weil alle Analysen beim Vergleich mit den für ThO_2 und für ThS_2 berechneten Werten (S. 50) darauf hinweisen, dafs hier kein Gemenge aus Thorerde und einem Schwefelthorium ThS_2 vorliegt. Nach obigen Resultaten ist die Annahme die richtigste, dafs sich bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thorerde bei Rotglut ein durch abgeschiedenen Kohlenstoff schwarz gefärbtes Thoriumoxysulfid ThOS bildet, dem vielleicht geringe Mengen Thoriumsulfür ThS beigemengt sind. Es ist dieses aus einem eingehenden Vergleiche der gefundenen Prozente mit den auf S. 50 für die Verbindungen ThS_2, ThO_2, ThOS, ThS berechneten Werten ersichtlich.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Thoriumhalogenverbindungen auf trockenem Wege.

Nach kürzlich mitgeteilten Versuchen von Krüss und Volck[2] entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumthoriumchlorid in der Hitze ein Schwefelthorium, das annähernd das Verhältnis Th : S = 1 : 1 aufweist. Entsprechend der Annahme, dafs die Verbindungen von Thoriumchlorid mit Alkalichloriden beständiger sind und leichter thorerdefrei als Thoriumchlorid selbst erhalten werden können, wurden neuerdings salzsaure Lösungen von Thoriumhydroxyd mit Überschufs von Chlorkalium, bezw. Chlorammonium eingedunstet, die Rückstände mittels Schiffchen in schwer schmelzbare Röhren gebracht und zunächst 12 Stunden Schwefelwasserstoff in der Kälte darüber geleitet. Dann erhitzte man ganz schwach im gleichen Strome, um alle Spuren von Wasser zu entfernen und schliefslich ca. 7 Stunden bei voller Rotglut zur Gewichtskonstanz der Schiffchen. Bei fast allen Darstellungen wurde der Schwefelwasserstoff zur möglichsten Entfernung von Sauerstoff durch saure Chromochloridlösung geleitet und dann durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammoniumthoriumchlorid. Bei Rotglut sublimiert während dieser Reaktion Chlorammonium in grofsen Mengen fort, und es hinterbleibt ein braunes Schwefelthorium, das selbst nach stundenlangem Rotglühen im H_2S-Strome noch Spuren von Chlor enthält. Dasselbe wurde

[1] *Diese Zeitschr.* 5, 78.
[2] l. c.

nalysiert, um das Verhältnis von Th:S annähernd festzustellen.)ie Substanz löst sich äufserst schwer in konzentrierter Salpetersäure ınd in Königswasser; die Analysen wurden von Herrn Dr. WISCHIN leshalb durch Glühen der Substanz im O-Strome und Auffangen ler entweichenden Gase in Kalilauge + Bromwasser ausgeführt; zur Verfügung standen mehrere gesondert dargestellte Substanzen.

1) Angew. Subst. = 0.2392 g.	Gef.:	ThO_2	= 0.2232 g = 0.1962 g Th	= 82.0 % Th
2) „ „ = 0.3627 g.	„	ThO_2	= 0.3419 g = 0.3004 g Th	= 82.8 % Th
	„	$BaSO_4$	= 0.2725 g = 0.0375 g S	= 10.3 % S
3) „ „ = 0.6449 g.	„	ThO_2	= 0.5967 g = 0.5243 g Th	= 81.3 % Th
4) „ „ = 0.2070 g.	„	ThO_2	= 0.1938 g = 0.1703 g Th	= 82.3 % Th
	„	$BaSO_4$	= 0.1895 g = 0.0261 g S	= 12.6 % S
5) „ „ = 0.1978 g.	„	ThO_2	= 0.1852 g = 0.1628 g Th	= 82.3 % Th
	„	$BaSO_4$	= 0.1911 g = 0.0263 g S	= 13.3 % S

Hiernach ergiebt sich die Zusammensetzung für 100 Teile des Produktes:

	Gefundene Prozente						Für ThOS
	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	berechnet
'h	82.0	82.8	81.3	82.3	82.3	82.1	82.9
	—	10.3	—	12.6	13.3	12.1	11.4
00 – (Th % + S %)	—	6.9	—	5.1	4.4	5.8	5.7

Nimmt man die Differenz 100 – (Th % + S %) als Sauerstoff n und berücksichtigt, dafs der oben erwähnte geringe Chlorgehalt ɜr Substanz die Differenzprozente für Sauerstoff etwas erhöhen kann, ɩfs ferner die Reaktionsprodukte absichtlich durch keinerlei Waschen ıch nicht mit CS_2) gereinigt waren und direkt zur Analyse ver- ındet wurden, so kann man vermuten, dafs die gefundenen Mittel- rte für S und für 100 – (Th + S), als Sauerstoff betrachtet, etwas hoch ausgefallen sind. Hiernach bildet sich bei Einwirkung von hwefelwasserstoff bei Rotglut auf dem Abdampfrückstand von ırer Thoriumchloridlösung mit Chlorammonium das Oxysulfid ThOS.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumtho- ımchlorid. Überschüssiges Chlorkalium wurde mit salzsaurer ıoriumchloridlösung zur Trockne verdampft, der Rückstand nach ıgem Überleiten von sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff[1] zunächst i niederer Temperatur im gleichen Gasstrom von den letzten uren Wasser befreit und fernerhin bei Rotglut mit Schwefel- sserstoff ebenso wie oben das Ammoniumthoriumchlorid erhitzt. ın war hierbei jedoch genötigt, das Reaktionsprodukt vor der

[1] Der Schwefelwasserstoff wurde auch bei diesen Versuchen zur Reinigung ·ch mehrere Flaschen mit Chromochlorid geleitet.

Analyse noch mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff zu behandeln, um es frei von Alkalisalz und von überschüssigem Schwefel zur Analyse zu bringen.

Die erhaltenen Produkte waren hellbraun, enthielten kein Chlor und kein Kalium, lösten sich allmählich in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser. Die Analysen wurden teils durch Glühen der Substanz im Sauerstoffstrom, teils nach Lösen der Produkte in konzentrierter Salpetersäure ausgeführt. Die Resultate derselben wiesen so grofse Differenzen untereinander auf, dafs sie nicht durch Schwierigkeiten der Analyse allein veranlafst sein konnten, sondern auf ungleichartige Zusammensetzung der einzelnen Produkte hinwiesen. Die Schwierigkeit speziell auf diesem Wege einheitliches Sulfid zu erhalten, geht aus folgenden Zahlen hervor. In gesondert dargestellten Präparaten, welche nach zuletzt geschildertem Verfahren unter möglichst gleichen äufseren Bedingungen gewonnen waren. wurden in 100 Teilen gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	Für ThOS berechnet
Th	82.37	82.18	83.66	84.42	85.14	83.5	82.9
S	13.49	12.46	12.72	8.88	8.84	11.3	11.4
O (Differenz)	4.14	5.36	3.62	6.70	6.02	5.2	5.7

Die ungefähre Übereinstimmung des Mittels obiger Analysen mit den für ThOS berechneten Werten dürfen wir also nicht ohne weiteres als sicheren Beweis für die Bildung von ThOS ansehen. Immerhin ist auch bei dieser Reaktion die Entstehung desselben Oxysulfides wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammoniumthoriumchlorid, sowie von Schwefelkohlenstoff auf Thoriumoxyd sehr wahrscheinlich. — Dafs aus ThO_2 und CS_2 sich ein Oxysulfid bildet, ist verständlich. Dafs jedoch durch Reaktion von trockenem und luftfreiem Schwefelwasserstoff, der durch mehrere Flaschen Chromochlorid gegangen war und den Apparat vor Beginn der Reaktion viele Stunden passiert hatte, auf ein vollkommen wasserfreies Alkalithoriumchlorid auf trockenem Wege[1] ein ThOS entsteht, erschien befremdlich.

Es wurde deshalb untersucht, ob sich, wie bisher angenommen, beim Eindampfen von Thoriumchlorid mit Chlorkalium bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure in der That ein Kaliumthoriumchlorid bildet. Die in einem späteren Hefte mitgeteilten Versuche er-

[1] Das Reaktionsprodukt von Ammoniumthoriumchlorid und Schwefelwasserstoff wurde vor der Analyse nicht mit Wasser in Berührung gebracht.

gaben, daſs hierbei ein Alkalithoriumoxychlorid entsteht, daſs sich das Thorium mehr als vermutet an das Zirkonium anlehnt und daſs bei obigen Versuchen zur Darstellung von Thoriumsulfiden ein Oxychlorid als Ausgangspunkt gedient hatte, wodurch die Entstehung eines ThOS auch in diesen Fällen erklärlich wird.

Durch Behandlung des ThOS bei Rot- oder bei Weiſsglut mittels Wasserstoff ein Thoriumoxydul ThO zu erhalten, gelang nicht.

Beim Glühen obiger Oxysulfide im Sauerstoffstrom nahm das Gewicht der Produkte unter Bildung von Thorerde stets ab. Läge ein Thoriummonosulfid ThS vor, so müſste das Gewicht bei Überführung in ThO_2 unverändert geblieben sein:

2.4150 g der oben dargestellten Thoriumoxysulfide ergaben beim Glühen im O-Strome	. . . .	2.2585 g ThO_2
2.4150 g **ThOS** hätten ergeben müssen	. . . .	2.2411 g „
2.4150 g ThS_2 „ „ „	. . . .	2.1534 g „
2.4150 g ThS „ „ „	. . . .	2.4145 g „

Es verhalten sich die oben erhaltenen Produkte also auch in dieser Hinsicht wie ein ThOS, wobei immerhin nicht zu übersehen ist, daſs ein Gemenge von 50 % ThO_2 und 50 % ThS_2 bei diesem Versuch die gleichen Resultate hätte ergeben müssen. Daſs ein derartiges Gemenge von Thorerde und Thoriumdisulfid vorliegt, ist weniger wahrscheinlich als die Bildung des Oxysulfides ThOS, denn, abgesehen davon, daſs es weder auf mechanischem noch chemischem Wege gelang, aus den Reaktionsprodukten ThS_2 oder ThO_2 zu isolieren, so ist nicht einsehbar, weshalb bei den Darstellungen auf verschiedenen Wegen die Umwandlung von ThO_2 in ThS_2 plötzlich bei ca. 50 % stehen blieb und nicht bei Fortsetzung der Operationen ständig immer noch um geringe Gröſsen weiter fortschritt. Ein gewisser Punkt der Gewichtskonstanz wurde auch bei weiterem stundenlangen Behandeln der Reaktionsprodukte mit Schwefelkohlenstoff, oder mit Schwefelwasserstoff in der Hitze nicht überschritten und die Produkte hatten dann die durchschnittliche Zusammensetzung ThOS; zum Teil waren dieselben sogar direkt aus Oxychloridverbindungen gewonnen. Es ist somit die Annahme der Entstehung eines ThOS vorzuziehen und vor allem ist festgestellt, daſs die Reaktionsprodukte von Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff auf Thorerde oder Thoriumoxychloride nicht die von Chydenius und anderen angenommenen Verbindungen ThS_2, bezw. $Th_3O_4S_2$ sind.

Hellbraune Thoriumsulfide von der Zusammensetzung eines ThOS wurden schlieſslich auch in folgender Weise erhalten: Salz-

saure Thoriumchloridlösung wurde bei Gegenwart von Salzsäure zur Trockne eingedampft und der Rückstand, welcher, wie aus einer folgenden Untersuchung ersichtlich ist, aus Thoriumoxychlorid $ThOCl_2$ besteht, in verschiedenen Schiffchen in ein Rohr gebracht und über Nacht luftfreier Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Dann wurde ganz schwach im gleichen Strome erwärmt, wobei sich die Masse stark aufblähte, und hierauf zur Rotglut erhitzt. Diese Behandlung im Schwefelwasserstoffstrom wurde fortgesetzt, bis in einer Vorlage, welche stündlich mit chlorfreier Natronlauge frisch gefüllt wurde und durch welche die austretenden Gase gingen, kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dieser Punkt war nach weiteren 9 Stunden erreicht. Das gebildete Sulfid war hellbraun, zu einer schwammigen Masse aufgebläht, welche beim Anstoſs zu einem krystallinen Pulver zerfiel. Die Produkte lösten sich in Salpetersäure, sowie in Königswasser, so daſs die Analysen nach Lösen der Körper in Säure ausgeführt werden konnten.

1) Angew. Subst. = 0.1402 g. Gef.: 0.1340 g ThO_2 = 0.1178 g Th
„ 0.1054 g $BaSO_4$ = 0.0145 g S
2) „ „ = 0.1073 g. „ 0.1015 g ThO_2 = 0.0892 g Th
„ 0.0727 g $BaSO_4$ = 0.0100 g S
3) „ „ = 0.1138 g. „ 0.0814 g $BaSO_4$ = 0.0011 g S
4) „ „ = 0.1586 g. „ 0.1284 g $BaSO_4$ = 0.0176 g S

Analysen durch Glühen der Substanzen im Sauerstoffstrom:

5) Angew. Subst. = 0.0745 g. Gef.: 0.0702 g ThO_2 = 0.0617 g Th
„ 0.0557 g $BaSO_4$ = 0.0077 g S
6) „ „ = 0.0906 g. „ 0.0856 g ThO_2 = 0.0752 g Th
„ 0.0652 g $BaSO_4$ = 0.0090 g S

In 100 Teilen des Sulfides wurden gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Für ThOS berechnet
Th	84.0	83.1	—	—	82.8	83.0	83.2	82.9
S	10.3	9.3	9.8	11.1	10.3	9.9	10.1	11.4

Die Mittelwerte auch dieser Analysen stimmen besser auf die Formel ThOS als auf diejenigen anderer Thoriumsulfide und die Differenzen der gefundenen Werte untereinander, sowie die Abweichungen des Mittels vom theoretischen Wert sind verständlich, wenn man berücksichtigt, daſs wegen der Kostbarkeit des Materiales nach obigen Daten bei den meisten Analysen nur Gewichtsmengen von Centigrammen Substanz zur Wägung gebracht werden konnten.

Meinen früheren Privatassistenten Herrn Dr. C. Wischin, sowie Herrn E. Thiele bin ich zu bestem Danke für ihre wertvolle Unterstützung bei Ausführung obiger Versuche verpflichtet.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Eingegangen bei der Redaktion am 1. Februar 1894.

Über die chemische Zusammensetzung des Axinits von Bourg d'Oisans in der Dauphiné.

Von

P. Jannasch und James Locke.

Im Anschlufs an eine Reihe vor einiger Zeit publizierter Tur-alinanalysen[1] haben wir jetzt zwei genaue Analysen des Axinits on der Dauphiné ausgeführt, um damit einen weiteren Beitrag zur areren Erkenntnis der Konstitution der Silikat-Borate zu liefern. nser Hauptaugenmerk richteten wir auf eine möglichst sorgfältige ıd sichere Bestimmung des Wasser-, Borsäure-, Eisenoxydul- und angangehaltes nach praktisch erprobten Methoden, und in zweiter nie suchten wir den zwar geringen, jedoch niemals fehlenden kaligehalt mit zweifelloser Bestimmtheit zu ermitteln.

Das Material zu den obigen Analysen von Bourg d'Oisans auphiné) stammend, verdankten wir der Freundlichkeit des Hrn. ofessor Liebisch in Göttingen, der selbiges auch mineralogisch gutachtete. Die Farbe der untersuchten schönen und völlig schen Krystalle war mehr hell als dunkelamethystfarben und deren nes Pulver rein weifs. Das gröbliche Pulver schmilzt in einem ineren dünnwandigen Platintiegel sehr leicht, schon bei Anwendung er gewöhnlichen hohen Gasflamme; die erhaltene Schmelze ist nkelbraun und matt, in dünnen Schichten aber durchsichtig. Bei ıwendung der Gebläsespitzflamme tritt eine Aufblähung der Masse ı. Die Axinitschmelze ist vollständig löslich in konzentrierter lzsäure.

Für die Analyse wurde das Mineral aufgeschlossen einmal mit ıem Gemisch von Flufssäure und Schwefelsäure, sodann im ge-ımolzenen Zustande nur mit starker Salzsäure und drittens zum reck der einen Kieselsäurebestimmung und einer besonderen ınganwägung durch calcinierte Soda.

Bei der Silikataufschliefsung mit Flufssäure rühren wir das ne Pulver mit etwa 50 ccm Wasser in einer mittelgrofsen Platin-ıale an, fügen 50—60 Tropfen (5 ccm) konzentrierte Schwefelsäure ızu, darauf die nötige Menge (40—50 ccm) chemisch reine uchende Flufssäure, dampfen auf dem Wasserbade ein, jagen den

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 216.

Uberschufs an Schwefelsäure auf dem Lufbade[1] fort und nehmen den Rückstand mit Wasser und reichlich viel konzentrierter Salzsäure auf (15—20 ccm Salzsäure, 150 ccm Gesamtflüssigkeit und langeres Erwärmen auf dem Wasserbade). Diese Lösung wird nach vollständiger Oxydation des Eisens durch Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure und Kochen im Becherglase in der Siedhitze mit einem mäfsigen Überschufs[2] von Ammoniak gefällt, der Niederschlag sofort filtriert und auf dem Filter 5—6 Mal gewaschen, wieder in überschüssiger Salzsäure gelöst und nochmals genau wie vorher gefällt, wodurch alles Mangan bis auf Spuren in die Lösung gelangt (cf. die speziellen Angaben hierüber weiter unten bei den analytischen Zahlen). Die Magnesia wird durch die gleichzeitige Gegenwart von viel Eisen unter den hier obwaltenden Mischungsverhältnissen nicht hartnäckig von den Sesquioxyden zurückgehalten,[3] sondern befindet sich vollständig gelöst. In dem mit Essigsäure schwach angesäuerten und entsprechend eingeengten Filtrate von Eisen und Aluminium wird der Kalk durch alkalifreies Ammonoxalat ausgeschieden, nach dem Sammeln nochmals gelöst und von Neuem gefällt, worauf man die gesamte Flüssigkeit in einer grofsen Platinschale eintrocknet (zum Schlufs unter ununterbrochenem Rühren), danach zunächst auf einem offenen Luftbade etwa $^1/_2$ Stunde lang vorerhitzt und nun erst mit freier Flamme die Ammonsalze vorsichtig verjagt. Der Trockenrückstand wird in höchstens 20—25 ccm Wasser gelöst unter Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure, in ein Becherglas gespült und jetzt die kochende Lösung zur Entfernung der Schwefelsäure mit einer gleichfalls kochenden Lösung von Bleiacetat gefällt und der Niederschlag wie üblich weiter behandelt. Das alkoholische Filtrat vom Bleisulfat verdampft man in einem geräumigen Becherglase bis zur Verjagung des meisten Alkohols und fällt sodann aus der kochend heifsen Lösung den vorhandenen geringen Überschufs an Bleisalz durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom, bis sich das gebildete Bleisulfid vollkommen abgesetzt hat, worauf man filtriert, heifs auswäscht und die Flüssigkeit in einer Berliner Schale unter Zufügung von 5—7 ccm konzentrierter Salzsäure eintrocknet. Der Rest kommt dann gelöst in eine kleine Platinschale, oder Berliner Porzellan-

[1] Am saubersten für quantitative Zwecke sind aus dünnem Nickelblech geformte Becher (cf. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1497).
[2] *Jahrb. Mineral.* (1888) 1, 196.
[3] *Jahrb. Mineral.* (1888) 1, 83.

hale, um darin die Magnesia vermittelst Quecksilberoxyds abzu-
heiden. Bei irgendwie reichlicheren Mengen von Magnesia (über 1 %)
ufs die Quecksilberoxydbehandlung zweimal vorgenommen werden.
ie Trennung von Kali und Natron kann nun in der bekannten
Veise durch Platinchlorid erfolgen; man vergesse hier nicht, die
eiden Alkalien vorerst noch einmal mit etwas freier Salzsäure zur
rockne zu bringen. Fürs Erste ist bei diesem Gange der Analyse
ir die Manganbestimmung zu bemerken, dafs zunächst geringe
Iengen dieses Metalles mit dem Kalk vereint fallen; man mufs
eshalb den im Platintiegel geglühten Ätzkalk in verdünnter Essig-
iure (1:4) lösen, wobei die gröfsere Menge des beigemengten Mangan-
xyds ungelöst zurückbleibt; aus der essigsauren, auf ca. 100 ccm
erdünnten Kalklösung werden am Ende die letzten in die Lösung
bergegangenen Manganspuren mit Bromwasser bei Wasserbadwärme
usgeschieden. Das zweitens bei dem Quecksilberoxydverfahren
stierende Gemisch von Manganoxyd und Mangnesia löst man in
ilzsäure (Porzellanschale nehmen), trocknet ein, nimmt wieder in
'asser und wenig verdünnter Salzsäure auf, filtriert event. von
ieselsäure-Verunreinigung ab, neutralisiert das warme Filtrat mit
atriumkarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, säuert
it verdünnter Essigsäure[1] deutlich an und fällt endlich das Mangan
it Brom.[2] Im Manganfiltrate wird das Magnesium mit Binatrium-
osphat gefällt. Bei dem Magnesium ist die Hauptmenge des
angans; nur ganz geringe Mengen desselben zeigen sich, wenn
sen und Aluminium blofs zweimal mit Ammoniak gefällt wurden
. früher), auch noch bei den letzteren; trennt man nun diese durch
e Natronschmelze im Silbertiegel, so werden die noch vorhandenen
anganspuren vollständig[3] zu mangansaurem Natron oxydiert und

---

[1] Wobei geringe Fällungen von unlöslichem basischen Aluminium-Eisen-
cetat auftreten können, von denen man abfiltriert.

[2] Anstatt das Mangan in der eben beschriebenen Weise an zwei Stellen
ei dem Kalk und der Magnesia) zu isolieren und zu bestimmen, würde es viel
nfacher und rationeller sein, dasselbe direkt in dem ammoniakalischen Alu-
inium-Eisenfiltrat durch Wasserstoffwasseroxyd auszuscheiden. Zur Einführung
s Verfahrens in die Silikatanalyse habe ich diese spezielle Fällung bei
eichzeitiger Gegenwart von Kalk- und Magnesiasalzen von Herrn V. Waso-
cz studieren lassen und hoffe eine baldige Mitteilung hierüber machen zu
nnen. Die Ausfällung des Mangans mit Schwefelammonium ist nicht nur
bequem, sondern auch für den Verlauf des analytischen Ganges mit mancherlei
hlerquellen behaftet und daher keinesfalls empfehlenswert. J.

[3] Das gewogene Gesamteisenoxyd wurde stets wieder gelöst und zur Kon-

befinden sich so in der alkalischen Thonerdelösung. Erwärmt man die letztere in einer geräumigen Porzellanhenkelschale einige Zeit auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Alkohol, so scheidet sich das Mangan wieder vollständig ab und kann gesammelt werden. Diese Abscheidung erfolgt auch für sich durch die bloſse reduzierende Wirkung der in der natronalkalischen Flüssigkeit stets suspendiert vorhandenen Filtrierpapierflöckchen.[1] Sämtliche bei dem Kalk, der Magnesia und den Sesquioxyden isolierten Manganmengen müssen noch einmal in gemeinschaftlicher essigsaurer Lösung durch Brom, oder durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung gefällt und vereint gewogen werden.

In einem dritten Falle wurde von uns der Mangangehalt des Axinits durch das Baryumkarbonatverfahren bestimmt. Wir benutzten hierzu das salzsaure Filtrat der besonderen Kieselsäurebestimmung für die Analyse II.[2] Diese Flüssigkeit dampften wir zunächst in einer Platinschale zur Entfernung der Salzsäure ein, lösten von neuem, neutralisierten die nur schwach saure, kalte Lösung beinahe mit Soda, fügten überschüssiges reines Baryumkarbonat hinzu und lieſsen das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur (18—20°) stehen unter öfterem Umschütteln. Man hüte sich vor dem Zusatz einer zu groſsen Menge des Baryumkarbonats, um die Niederschlagsmenge nicht ohne Not zu vermehren, da sich das entstehende Hydroxydgemisch nur äuſserst schwierig auswaschen läſst (unter Umständen muſs 35—40 mal gewaschen werden). Selbstverständlich darf bei dieser Art der Trennung keine Schwefelsäure vorhanden sein, da sonst das Mangan mitfällt. Die erhaltenen Filtrate werden mit Essigsäure angesäuert, entsprechend konzentriert und am Ende mit Brom gefällt. Der Manganniederschlag wurde in Salzsäure wieder gelöst und in essigsaurer Lösung nochmals mit Brom ge-

---

trolle mit Kaliumpermanganat titriert. Wir haben aber niemals Differenzen gehabt, die auf einen geringen Mangangehalt des Eisens hingedeutet hätten.

[1] Unter Umständen können Spuren des durch die Natronschmelze fein zerteilten Eisenoxyds mit durch das Filter gehen; man verhindert dieses aber sehr wirksam durch Auswaschung des Präparates mit sehr verdünnter Natronlauge (2%). Das thonerdefreie Eisenoxyd wird wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung von Verunreinigungen an Silberverbindungen abfiltriert und am Ende aus kochender Lösung mit einem gröſseren Überschuſs von Ammoniak gefällt, um vorhandenes Chlorsilber sicher in Lösung zu halten.

[2] Beim Verdampfen mit Fluſssäure und Schwefelsäure hinterlieſs diese Kieselsäure nur einen Rückstand von 0.0020 g Thonerde. Titansäure war nicht vorhanden; auch später bei Eisen und Thonerde fand sich keine Spur davon.

fällt. Die zweimalige Fällung des Mangans mit Brom ist absolut notwendig, da der erste Niederschlag stark barythaltig ist und auch Kalk einschliefsen kann. Beim Auswaschen des mit Brom ausgeschiedenen Manganhyperoxydhydrats beobachtet man am Schlufs häufig ein trübes Durchlaufen; diese Filtrattrübungen lassen sich durch Anwendung einer 10 %igen Ammonnitratlösung als Waschflüssigkeit leicht verhindern, oder man dampft die getrübten Filtrate etwas ein und erwärmt dann unter Bromzusatz so lange, bis sich die Teilchen vollkommen ablagern, worauf man dieselben für sich auf einem kleinen Extrafilterchen sammelt.

Zur Ausführung der Axinitanalyse durch einfaches Glühen des gröblichen Pulvers in einem Platintiegel und Lösung der erhaltenen Schmelze in Salzsäure verfährt man genau so, wie es früher der eine von uns für den Vesuvian und Kalk-Thonerdegranat des Näheren beschrieben.[1] Die Lösung der Axinitschmelze in entsprechend konzentriert zu nehmender Salzsäure (1:1) erfolgt ziemlich rasch und leicht. Die in einer Platinschale befindliche Hauptmenge der Schmelze mufs fleifsig mit dem Spatel gerührt werden. Die Lösung des Restes im bedeckt zu haltenden Platintiegel überläfst man bei Wasserbadhitze ruhig sich selbst; auch ist ein zeitweiliges Bedeckthalten der Platinschale anzuraten; ab und zu hat man das der Schmelze anhaftende Kieselsäurehydrat durch Drücken oder Stofsen zu entfernen. Die Hauptmasse der Kieselsäure findet sich gelöst, so dafs die Flüssigkeit beim Eindampfen sehr bald zu einer Gelatine erstarrt. Dieses Verfahren der Axinitaufschliefsung ist offenbar das beste, sowohl im Interesse der erheblichen Vereinfachung der Analyse, wie zu Gunsten der gröfseren Genauigkeit der Resultate. Zur Axinit-Sodaschmelze ist der Vollständigkeit wegen an dieser Stelle nur zu bemerken, dafs sich dieselbe rasch und fast ganz bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure auflöst. Da hierbei ein deutlicher Chlorgeruch auftritt, so darf diese Operation nicht in einer Platinschale, sondern in einer Porzellanschale vorgenommen werden; später giebt man den Inhalt der letzteren wieder in die Platinschale zurück.

Die Bestimmung der Borsäure geschah nach dem von Bodewig verbesserten Marignacschen Verfahren.[2] Da bei dieser Bestimmung die Beobachtung einer Menge von Vorsichtsmafsregeln eine nicht

---

[1] *Jahrb. Mineral.* (1883) 2, 123.

[2] Groths *Zeitschr. Krystallogr.* (1883) 8, 211, und *Jahrb. Mineral.* (1884) 2, 14.

unbedeutende Rolle spielt, so liefern wir hier eine genauere Beschreibung der von uns angewandten Art ihrer Ausführung. Etwas über 1 g Substanz wurde mit der 6fachen Menge an reinem calcinierten Kaliumkarbonat geschmolzen, zunächst über der gewöhnlichen Gasflamme (unvollkommene Schmelze) und dann kürzere Zeit vor dem Gebläse, wobei erst eine lebhafte Reaktion vor sich geht. Man läfst die Schmelze sich rasch abkühlen (Hineinhalten des noch glühenden Tiegels in kaltes Wasser), da sie sich sonst schlecht vom Platin ablöst, behandelt sie mit heifsem Wasser (Platinschale), bis sie vollkommen zu Pulver zerfallen ist (Zerdrückung mit Glasstabpistill), und digeriert die Masse unter Zusatz von Fliefspapierschnitzeln (quantitativen Filtern entnommen) so lange, bis sich alle Mangansäure vollkommen zu unlöslichem Manganoxyd reduziert hat, die Flüssigkeit also entfärbt erscheint, damit später das Magnesiumborat nicht etwa manganhaltig wird. Methylalkohol zur Reduktion des Kaliummanganats zu benutzen, fanden wir bedenklich gegenüber einer event. Entstehung von flüchtigem Borsäure-Methyläther. Jetzt wird abfiltriert und mit kochendem Wasser anhaltend ausgewaschen, um sicher alle Borsäure in Lösung zu bekommen. Den unlöslichen Rückstand löst man probeweise in Salzsäure, um sich von der vollständig erfolgten Aufschliefsung der Substanz zu überzeugen und die salzsaure Lösung zu einer Probe auf Vorhandensein von Borsäure (mit Kurcumapapier) zu unterziehen.

Zum alkalischen Borsäurefiltrat fügt man jetzt 5—6 g reinen Salmiak ($^4/_5$ des angewandten Kaliumkarbonats) und 5—10 ccm konzentriertes Ammoniak und verdampft entsprechend, worauf man von der abgeschiedenen Kieselsäure und Thonerde abfiltriert. Ist das Filtrat nicht absolut klar, so konzentriert man von neuem unter Ammoniakalischhalten und filtriert zu passender Zeit von einigen Flocken Niederschlag ab. Zu dem letzteren Filtrat kommt nun das zur Überführung in Magnesiumborat erforderliche Magnesiumsalz (die 14fache Menge des mutmafslichen Borsäuregehaltes = 0.85 — 1 g $MgCl_2 + 6H_2O$), worauf konzentriertes Ammoniak zugesetzt und zur vollkommenen Trockne gebracht wird, am Schlufs unter stetem Rühren mit einem Platinspatel. Den Trockenrückstand erhitzt man anfänglich einige Zeit auf einem offenen Luftbade und zum Schlufs erst mit freier Flamme zur Verjagung der Ammonsalze. Zu beachten ist bei den vorbeschriebenen Manipulationen vor allem, dafs bei dem Verdampfen die Flüssigkeit stets deutlich ammoniakalisch bleibt und niemals eine saure Beschaffenheit an-

nimmt (Dissoziation des Ammoniumchlorids), weil damit sofort Borsäureverluste Hand in Hand gehen; ferner beachte man auch, dafs nach dem Fortglühen der Ammonsalze bei möglichst klein zu wählender Flamme noch eine geraume Zeit ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) mit voller Flamme geglüht wird, um dadurch die Borsäure recht vollständig in das unlösliche Magnesiumborat überzuführen. Den so geglühten Rückstand extrahiert man mit heifsem Wasser, filtriert ab und wäscht den unlöslichen Teil auf einem kleinen Filter gut damit aus. Das Filtrat hiervon mufs noch einer Magnesiumbehandlung mit 0.5—0.75 g krystallisiertem Chlorid) unterzogen werden unter erneutem Zusatz von 1.5—2 g Salmiak, Verdampfung der deutlich ammoniakalischen Flüssigkeit u. s. f. Die beiden das Magnesiumborat enthaltenden Filter werden im gewogenen Platintiegel verascht und die Präparate mit einem Glasstäbchen innig gemischt, mit Wasser durchtränkt, von neuem getrocknet und geglüht bis zur Gewichtskonstanz.[1] Von dem erhaltenen Magnesiumborat mufs eine Bestimmung der darin befindlichen Magnesia und der als Beimengung vorhandenen Kieselsäure, sowie eine Probe auf Chlorgehalt gemacht werden. Zu der letzteren nimmt man nicht mehr als höchstens 0.05 g, um damit nach längerem Stehenlassen mit starker Salpetersäure, Verdünnung, Filtration etc. die Prüfung mit Silberlösung anzustellen. Handelt es sich nicht blofs um Spuren von Chlor (opalisierende Trübungen), so mufs das ausgefallene Chlorsilber gewogen und in Rechnung gebracht werden. Die im Platintiegel verbliebene Hauptmenge an Magnesiumborat wird zurückgewogen und in einer Platinschale wiederholt mit Salzsäure eingedampft zur möglichsten Entfernung der Borsäure. Schliefslich trocknet man die krümlich gerührte Masse bei 108°, durchfeuchtet sie mit starker Salzsäure, verdünnt, erwärmt $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade, filtriert und wägt den ungelöst gebliebenen Teil. Derselbe besteht aber nicht blofs, wie uns eine besondere Untersuchung auf Grund des metallgrauen Aussehens der Verbindung lehrte, aus Kieselsäure, sondern auch aus metallischem Platin.[2]

Die erhaltene salzsaure Magnesiumlösung fällt man unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln mit Natriumphosphat. Wir raten, sich hierzu nur des gewöhnlichen Binatriumphosphates ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) zu bedienen und nicht das neuerdings empfohlene soge-

[1] Man achte hier auf einen Beschlag am Platintiegeldeckel (Kaliumchlorid!).

[2] Cf. hierüber eine spezielle Zahlenangabe bei Analyse II.

nannte Phosphorsalz ($Na.NH_4.HPO_4 + 4H_2O$) zu nehmen. Wir haben gerade mit letzterem Doppelsalze schlechte Erfahrungen gemacht, denn diese Fällung gab meist viel zu hohe Zahlen und erst die Wiederlösung des Niederschlages in Salzsäure und dessen nochmalige Ausscheidung mit Ammoniak unter Zusatz von nur ein paar Tropfen Phosphorsalzlösung lieferte konstante Werte. Es scheint also das Ammonium-Natrium-Phosphat in etwas gröfserem Überschufs vorhanden unter Bildung komplizierterer Doppelverbindungen teilweise von dem Magnesiumniederschlage mitgerissen zu werden.[1] Ein solches Gemisch zeigt dann beim Glühen im Platintiegel die Eigenschaften des Schmelzens. Die im obigen ausführlich beschriebene Methode der Borsäurebestimmung ist zwar umständlich, liefert aber völlig zuverlässige, konstante Resultate und lohnt somit wenigstens den damit verbundenen grofsen Zeitaufwand.

Mit der vor einiger Zeit von Gooch vorgeschlagenen Bestimmung der Borsäure durch Isolieren derselben als Borsäure-Methyläther[2] haben wir noch keine besonderen Versuche angestellt, gedenken aber diese Methode bei weiteren Axinitanalysen ebenfalls genauer für unseren Zweck zu studieren.

Die Ermittelung des Eisenoxydulgehaltes wurde einmal nach der Methode von Mitscherlich durch Aufschliefsen des sehr feinen Pulvers im geschlossenen Rohr mit konzentrierter Schwefelsäure (4 Teile : 1 Teil H_2O) und das andere Mal durch das Verfahren von Pebal-Doelter (Aufschliefsung mit Schwefelsäure-Flufssäure in einer Kohlensäureatmosphäre)[3] bestimmt. Die letztere Methode giebt sehr genaue Resultate und ist, besonders in der Gesteinanalyse, einer weit allgemeineren Anwendung fähig als die von Mitscherlich gegebene Vorschrift, da nach anderweitigen Erfahrungen die konzentrierte Schwefelsäure unter Druck nicht immer vollkommen aufschliefsend auf gewisse Silikate einzuwirken scheint.[4] Bei der Aufschliefsung der Silikate nach Pebal-Doelter sehe man besonders darauf, das Material recht fein gepulvert anzuwenden, den dazu er-

[1] Es ist nicht ausgeschlossen, dafs zu diesem Verhalten etwa noch vorhandene Borsäure mit beiträgt, und wollen wir bei späteren Analysen darauf achten.

[2] *Chem. News* 55, 7.

[3] Tschermaks *mineralog. und petrogr. Mitteil.* Jahrg. 1877, 281 und daselbst 1880, 100.

[4] Cf. J. Francis Williams, *Jahrb. Mineral.* 1877, V. Beilage-Band, Seite 405.

forderlichen Platintiegel nicht zu klein zu nehmen und später zur Verjagung der überschüssigen Flufssäure nicht länger, als unbedingt nötig, zu erhitzen, um die Bildung eines in verdünnter Schwefelsäure ganz unlöslichen, in schönen Blättern sich ausscheidenden Doppelsulfates von Aluminium und Eisenoxydul zu verhindern. Es mufs bei dem Eintragen des erkalteten Tiegelinhaltes in eine gröfsere Menge Wasser fast vollständige Lösung eintreten als Zeichen eines normalen Verlaufes des chemischen Vorganges.

Die Ermittelung des Wassergehaltes geschah nach der von dem einen von uns herrührenden direkten Bestimmungsmethode, nämlich durch Schmelzen des feinen Pulvers mit Bleichromat in einem kurzen Verbrennungsrohr und Auffangung des freiwerdenden Wassers in einem gewogenen Chlorcalciumrohr.[1] Bei gewissenhafter und geschickter Beobachtung aller in der citierten Abhandlung aufgeführten Einzelheiten liefert dieses Verfahren vollständig genaue Resultate.

Analytische Resultate.

I. Analyse. Lösung der Axinitschmelze in Salzsäure. — 1.1302 g Substanz gaben = 0.4846 g SiO_2 (42.88 %); 0.2064 Al_2O_3 (18.26 %); 0.0966 Gesamteisenoxyd; 0.0135 Mn_3O_4 [2] = 0.0126 MnO (1.11 %); 0.2251 CaO (19.92 %); 0.0688 $Mg_2P_2O_7$ = 0.0248 MgO; 0.0060 K_2PtCl_6 = 0.0014 KCl = 0.00088 K_2O (0.08 %) und 0.0084 Na_2SO_4 = 0.0037 Na_2O (0.32 %).

Eisenoxydulbestimmung nach Pebal-Doelter. — 0.6524 g brauchten in Sulfatlösung = 6.5 ccm $^1/_{10}$ Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung = 0.0364 g Fe = 0.0468 FeO = 0.0520 Fe_2O_3 = 7.17 % FeO. Die letztere Menge Fe_2O_3 auf 1.1302 g Substanzmenge berechnet, entspricht = 0.0901 g Fe_2O_3, folglich 0.0966 g Gesamteisenoxyd — 0.0901 = 0.0065 g Fe_2O_3 (0.58 %) im Axinit.

Wasserbestimmung nach der Bleichromatmethode. — 0.9090 g lieferten = 0.0198 g H_2O = 2.18 %.

Glühverlust. — 0.6964 g verloren bei kleiner Flamme = 0.0062 g (0.89 %), bei voller Flamme = 0.0064 g = 0.92 % und vor dem Gebläse = 0.0094 g = 1.35 %.

Borsäurebestimmung. — 1.1182 g gaben 0.5116 Magnesiumborat inklusive SiO_2 und Pt; davon wurden 0.0426 g auf Cl geprüft (dieselben enthielten nur unwägbare Spuren); der Rest von 0.4609 Magnesiumborat gab bei der Analyse 0.0469 g SiO_2 + Pt = 0.0512 g für die Gesamtmenge und ferner 1.0013 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3608 MgO = 0.3936 g für das Ganze; 0.5116 — 0.4448 (0.3936 + 0.0512) = 0.0668 g Borsäuredifferenz = 5.97 %.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 221 und *Mitteilungen der Grossh. Badischen Geologischen Landesanstalt* 2, 252.

[2] Bei dem Ätzkalk befanden sich 0.0042, bei der Magnesia = 0.0083 und bei Eisen und Aluminium = 0.0010 g Mn_3O_4.

nannte Phosphorsalz ($Na.NH_4.HPO_4 + 4H_2O$) zu nehmen. Wir haben gerade mit letzterem Doppelsalze schlechte Erfahrungen gemacht, denn diese Fällung gab meist viel zu hohe Zahlen und erst die Wiederlösung des Niederschlages in Salzsäure und dessen nochmalige Ausscheidung mit Ammoniak unter Zusatz von nur ein paar Tropfen Phosphorsalzlösung lieferte konstante Werte. Es scheint also das Ammonium-Natrium-Phosphat in etwas gröſserem Überschuſs vorhanden unter Bildung komplizierterer Doppelverbindungen teilweise von dem Magnesiumniederschlage mitgerissen zu werden.[1] Ein solches Gemisch zeigt dann beim Glühen im Platintiegel die Eigenschaften des Schmelzens. Die im obigen ausführlich beschriebene Methode der Borsäurebestimmung ist zwar umständlich, liefert aber völlig zuverlässige, konstante Resultate und lohnt somit wenigstens den damit verbundenen groſsen Zeitaufwand.

Mit der vor einiger Zeit von Gooch vorgeschlagenen Bestimmung der Borsäure durch Isolieren derselben als Borsäure-Methyläther[2] haben wir noch keine besonderen Versuche angestellt, gedenken aber diese Methode bei weiteren Axinitanalysen ebenfalls genauer für unseren Zweck zu studieren.

Die Ermittelung des Eisenoxydulgehaltes wurde einmal nach der Methode von Mitscherlich durch Aufschlieſsen des sehr feinen Pulvers im geschlossenen Rohr mit konzentrierter Schwefelsäure (4 Teile : 1 Teil H_2O) und das andere Mal durch das Verfahren von Pebal-Doelter (Aufschlieſsung mit Schwefelsäure-Fluſssäure in einer Kohlensäureatmosphäre)[3] bestimmt. Die letztere Methode giebt sehr genaue Resultate und ist, besonders in der Gesteinanalyse, einer weit allgemeineren Anwendung fähig als die von Mitscherlich gegebene Vorschrift, da nach anderweitigen Erfahrungen die konzentrierte Schwefelsäure unter Druck nicht immer vollkommen aufschlieſsend auf gewisse Silikate einzuwirken scheint.[4] Bei der Aufschlieſsung der Silikate nach Pebal-Doelter sehe man besonders darauf, das Material recht fein gepulvert anzuwenden, den dazu er-

---

[1] Es ist nicht ausgeschlossen, daſs zu diesem Verhalten etwa noch vorhandene Borsäure mit beiträgt, und wollen wir bei späteren Analysen darauf achten.

[2] *Chem. News* 55, 7.

[3] Tschermaks *mineralog. und petrogr. Mitteil.* Jahrg. 1877, 281 und daselbst 1880, 100.

[4] Cf. J. Francis Williams, *Jahrb. Mineral.* 1877, V. Beilage-Band, Seite 405.

forderlichen Platintiegel nicht zu klein zu nehmen und später zur Verjagung der überschüssigen Flufssäure nicht länger, als unbedingt nötig, zu erhitzen, um die Bildung eines in verdünnter Schwefelsäure ganz unlöslichen, in schönen Blättern sich ausscheidenden Doppelsulfates von Aluminium und Eisenoxydul zu verhindern. Es mufs bei dem Eintragen des erkalteten Tiegelinhaltes in eine gröfsere Menge Wasser fast vollständige Lösung eintreten als Zeichen eines normalen Verlaufes des chemischen Vorganges.

Die Ermittelung des Wassergehaltes geschah nach der von dem einen von uns herrührenden direkten Bestimmungsmethode, nämlich durch Schmelzen des feinen Pulvers mit Bleichromat in einem kurzen Verbrennungsrohr und Auffangung des freiwerdenden Wassers in einem gewogenen Chlorcalciumrohr.[1] Bei gewissenhafter und geschickter Beobachtung aller in der citierten Abhandlung aufgeführten Einzelheiten liefert dieses Verfahren vollständig genaue Resultate.

Analytische Resultate.

I. Analyse. Lösung der Axinitschmelze in Salzsäure. — 1.1302 g Substanz gaben = 0.4846 g SiO_2 (42.88 %); 0.2064 Al_2O_3 (18.26 %); 0.0966 Gesamteisenoxyd; 0.0135 Mn_3O_4[2] = 0.0126 MnO (1.11 %); 0.2251 CaO (19.92 %); 0.0688 $Mg_2P_2O_7$ = 0.0248 MgO; 0.0060 K_2PtCl_6 = 0.0014 KCl = 0.00088 K_2O (0.08 %) und 0.0084 Na_2SO_4 = 0.0037 Na_2O (0.32 %).

Eisenoxydulbestimmung nach Pebal-Doelter. — 0.6524 g brauchten in Sulfatlösung = 6.5 ccm $^1/_{10}$ Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung = 0.0364 g Fe = 0.0468 FeO = 0.0520 Fe_2O_3 = 7.17 % FeO. Die letztere Menge Fe_2O_3 auf 1.1302 g Substanzmenge berechnet, entspricht = 0.0901 g Fe_2O_3, folglich 0.0966 g Gesamteisenoxyd — 0.0901 = 0.0065 g Fe_2O_3 (0.58 %) im Axinit.

Wasserbestimmung nach der Bleichromatmethode. — 0.9090 g lieferten = 0.0198 g H_2O = 2.18 %.

Glühverlust. — 0.6964 g verloren bei kleiner Flamme = 0.0062 g (0.89 %), bei voller Flamme = 0.0064 g = 0.92 % und vor dem Gebläse = 0.0094 g = 1.35 %.

Borsäurebestimmung. — 1.1182 g gaben 0.5116 Magnesiumborat inklusive SiO_2 und Pt; davon wurden 0.0426 g auf Cl geprüft (dieselben enthielten nur unwägbare Spuren); der Rest von 0.4609 Magnesiumborat gab bei der Analyse 0.0469 g SiO_2 + Pt = 0.0512 g für die Gesamtmenge und ferner 1.0013 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3608 MgO = 0.3936 g für das Ganze; 0.5116 — 0.4448 (0.3936 + 0.0512) = 0.0668 g Borsäuredifferenz = 5.97 %.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 221 und *Mitteilungen der Grossh. Badischen Geologischen Landesanstalt* 2, 252.

[2] Bei dem Ätzkalk befanden sich 0.0042, bei der Magnesia = 0.0088 und bei Eisen und Aluminium = 0.0010 g Mn_3O_4.

	Analyse	Auf 100 berechnet			Äquivalente
SiO_2	41.52	41.39	Si	19.3415	0.6908 = 0.6908 Si
B_2O_3	4.62	4.61	B	1.4420	0.1323 = 0.1323 B } 0.5309 R^{III}
Al_2O_3	17.90	17.84	Al	9.4623	0.3499 } 0.3986 R^{III}
Fe_2O_3	3.90	3.89	Fe^{III}	2.7297	0.0487
FeO	4.02	4.01	Fe^{II}	3.1368	0.0559 } 0.5132 R^{II}
MnO	3.79	3.78	Mn	2.9272	0.0534
CaO	21.66	21.59	Ca	15.4217	0.3864
MgO	0.74	0.74	Mg	0.4440	0.0185
H_2O	2.16	2.15	H	0.2394	0.2394 = 0.2394 R^{I}
	100.31	100.00	O	44.8715	2.8115 = 2.8115 O

Zur Berechnung seiner Formel nahm WHITFIELD an, daſs das Bor und Aluminium nicht in gleicher Weise verbunden sind, und er fand, indem er das Boräquivalent als Einheit benutzte, die Verhältnisse:

$$Si : Al : B : Ca^{FeMnMg} : H = 5 : 3 : 1 : 4 : 2,$$

aus welchen Zahlen er auf die Formel:

$$(SiO_4)_5(AlFe)_3(BO)(Ca^{\cdot\cdot\cdot})_4H_2$$

schlieſst.

Dieser Zusammensetzung nach stellt der Axinit ein Orthosilikat dar, welches die besondere einwertige Gruppe BO enthält. Wenn man aber unsere Resultate auf Grund derselben Annahme zu berechnen versucht, so ergiebt sich das folgende Sauerstoffverhältnis:

$$Si : Al : B : Ca^{\cdot\cdot\cdot} : H = 4.14 : 2.1 : 1 : 3 : 1.5,$$

welches sich in keine Übereinstimmung mit der WHITFIELDschen bringen läſst. Die Möglichkeit seiner Formel hängt von einem konstanten Verhältnis zwischen Bor und den anderen dreiwertigen Elementen ab. Ob eine derartige Gruppenbeziehung in Wirklichkeit besteht, ist an der Hand eines einzigen Mineralbeispieles gewiſs schwer zu entscheiden. Vergleicht man z. B. WHITFIELDS Resultate sowohl mit denjenigen von RAMMELSBERG, wie auch mit den unseren, so findet man das fragliche Verhältnis nicht konstant, sondern im Wechsel von 1 : 3 bis zu 1 : 2. Betrachtet man andererseits im Axinit alle Sesquioxyde als in isomorpher Mischung vorhanden, und berechnet daraufhin die Analyse WHITFIELDS, so wird ein Verhältnis erhalten, welches sich sehr gut mit unseren Werten deckt:

	%		
Si	19.8970	0.7106	= 0.7106 Si
B	1.8705	0.1716	
Al	9.6110	0.3554	= 0.5348 R^{III}
Fe^{III}	0.4340	0.0078	
Fe^{II}	5.4912	0.0983	
Mn	0.8134	0.0148	= 0.5244 R^{II}
Ca	14.1146	0.3537	
Mg	1.3320	0.0556	
K	0.0839	0.0021	
Na	0.2672	0.0116	= 0.2509 R^{I}
H	0.2372	0.2372	
O	45.8480	2.8720	= 2.8720 O
	100.0000		

Wenn man nach dem Vorgange von RAMMELSBERG den Bor-
ıd Aluminiumgehalt als eine isomorphe Mischung betrachtet, so
giebt sich aus den vorstehenden Analysen das folgende Verhältnis
r den Axinit bildenden Elemente:

Si	R^{III}	R^{II}	R^{I}	O
2.83	2.13	2.08	1	11.44
3	2	2	1	$11^1/_2$
6	4	4	2	23

lche Proportion der empirischen Formel:

$$Si_6O_{23}R^{III}_4R^{II}_4R^{I}_2$$

:spricht.

Eine neuerdings in Aufnahme gekommene Formel des Axinits
rde von WHITFIELD,[1] und zwar ebenfalls aus einer ausführlichen
ıalyse des Axinits aus der Dauphiné (Fundort Oisans) abgeleitet.
n seine Resultate bequemer mit den von uns erzielten vergleichen
können, geben wir hier eine übersichtliche Zusammenstellung
r von diesem Forscher mitgeteilten analytischen Werte:

[1] *Amer. Journ. of Science* [3] **34**, 281.

	Analyse	Auf 100 berechnet			Äquivalente
SiO_2	41.52	41.39	Si	19.3415	0.6908 = 0.6908 Si
B_2O_3	4.62	4.61	B	1.4420	0.1323 = 0.1323 B } 0.5309 R^{III}
Al_2O_3	17.90	17.84	Al	9.4623	0.3499 } 0.3986 R^{III}
Fe_2O_3	3.90	3.89	Fe^{III}	2.7297	0.0487
FeO	4.02	4.01	Fe^{II}	3.1368	0.0559 } 0.5132 R^{II}
MnO	3.79	3.78	Mn	2.9272	0.0534
CaO	21.66	21.59	Ca	15.4217	0.3864
MgO	0.74	0.74	Mg	0.4440	0.0185
H_2O	2.16	2.15	H	0.2394	0.2394 = 0.2394 R^{I}
	100.31	100.00	O	44.8715	2.8115 = 2.8115 O

Zur Berechnung seiner Formel nahm WHITFIELD an, dafs das Bor und Aluminium nicht in gleicher Weise verbunden sind, und er fand, indem er das Boräquivalent als Einheit benutzte, die Verhältnisse:

$$Si : Al : B : Ca^{FeMnMg} : H = 5 : 3 : 1 : 4 : 2,$$

aus welchen Zahlen er auf die Formel:

$$(SiO_4)_5(AlFe)_3(BO)(Ca^{\cdot\cdot\cdot})_4H_2$$

schliefst.

Dieser Zusammensetzung nach stellt der Axinit ein Orthosilikat dar, welches die besondere einwertige Gruppe BO enthält. Wenn man aber unsere Resultate auf Grund derselben Annahme zu berechnen versucht, so ergiebt sich das folgende Sauerstoffverhältnis:

$$Si : Al : B : Ca^{\cdot\cdot\cdot} : H = 4.14 : 2.1 : 1 : 3 : 1.5,$$

welches sich in keine Übereinstimmung mit der WHITFIELDschen bringen läfst. Die Möglichkeit seiner Formel hängt von einem konstanten Verhältnis zwischen Bor und den anderen dreiwertigen Elementen ab. Ob eine derartige Gruppenbeziehung in Wirklichkeit besteht, ist an der Hand eines einzigen Mineralbeispieles gewifs schwer zu entscheiden. Vergleicht man z. B. WHITFIELDS Resultate sowohl mit denjenigen von RAMMELSBERG, wie auch mit den unseren, so findet man das fragliche Verhältnis nicht konstant, sondern im Wechsel von 1 : 3 bis zu 1 : 2. Betrachtet man andererseits im Axinit alle Sesquioxyde als in isomorpher Mischung vorhanden, und berechnet daraufhin die Analyse WHITFIELDS, so wird ein Verhältnis erhalten, welches sich sehr gut mit unseren Werten deckt:

Si : R^{III} : R^{II} : R^{I} : O
2.89 : 2.22 : 2.14 : 1 : 11.72 (W.)
2.83 : 2.13 : 2.08 : 1 : 11.44 (J. u. L.);

Analysen führen somit hier auf die gleiche Formel zurück.
)ie von RAMMELSBERG vorgeschlagene Formel:

$$(SiO_4)_4Al_2B(Ca^{\cdots})(Ca^{\cdots})_3H^1$$

aus der folgenden Analyse abgeleitet. Wir geben auch dafür
esseren Übersicht wegen die zur Berechnung erforderlichen
:

43.46	42.99	Si	20.089	0.7175 = 0.7175 Si	
5.61	5.55	B	1.736	0.1593	
s 16.33	16.15	Al	8.566	0.3168	0.5108 R^{III} [2]
's 2.80	2.77	Fe^{III}	1.939	0.0347	
6.78	6.71	Fe^{II}	4.219	0.0755	
2.62	2.59	Mn	2.007	0.0364	0.5318 R^{II}
20.19	19.99	Ca	14.279	0.3771	
1.73	1.71	Mg	1.026	0.0428	
0.11	0.11	K	0.092	0.0024	0.1614 R^{I}
1.45	1.43	H	0.159	0.1590	
101.08	100.00	O	45.888	2.8753 = 2.8753 O	
			100.000		

ıdem er die Al_2-Äquivalente als Einheit benutzte, erhielt
ELSBERG die Quotienten:

Si : Al : B : $Ca^{\cdots}$: H = 4.1 : 2 : 1 : 3 : 1

amit die Formel:

$$(SiO_4)_4Al_2B(Ca^{\cdots})_3H.$$

ie gefundene Wassermenge ist nach der eigenen Ansicht des
ıers zu niedrig. Um daher seine Resultate mit der obigen
l in nächste Übereinstimmung zu bringen, nahm er an, dafs
rkliche Menge Wasser etwas gröfser, nahe 2%, wie er sagt,
Bei dieser Quantität Wasser entspricht seine Analyse nicht
ndig unserer Formel, besser jedoch für einen über 2%
2.15) hinausliegenden Wert.[3]
)ie von uns vorgeschlagene Formel

$$Si_6O_{28}(AlB)_4(Ca^{FeMnMg})_4H_2$$

gemein und damit vielleicht auch als annehmbar zu betrachten.

Mineralchemie 2. Aufl. Seite 545.
0.1593 (B) + 0.3515 (Al + Fe).
WHITFIELD fand 2.16% Wasser; die zur Bestimmung des Wassers be-
Methode ist nicht angegeben.

Der Axinit mufs nach derselben als eine intermediäre[1] Verbi statt eines reinen Orthosilikates angesehen werden. Das Ve Si:O = 6:23 ist dem des Nephelins ähnlich, in welchem] Si:O = 9:34 figuriert. Die Zusammensetzung des Nepheli CLARKE zu erklären versucht, indem er diese Verbindung Orthosilikat darstellt, in welchem eine der Aluminium-V durch die einwertige Gruppe SiO_3Na gesättigt ist. Denkt m in dem Axinit dieselbe Gruppe eingelagert, so kann man die schreiben:

$$(SiO_4)_5(AlB)_3(AlSiO_3H)(Ca\cdots)_4H$$

oder graphisch

Al Ca Ca Al B Ca Ca Al—OSi(=O)(—OH)
SiO_4 SiO_4 SiO_4 SiO_4 SiO_4—H

In der Metakieselsäuregruppe ist der Wasserstoff teilweis die Alkalimetalle vertreten; in der Orthokieselsäure sind Alu und Bor isomorph und das zweiwertige Calcium wird zu durch Eisen, Mangan und Magnesium ersetzt. Wenn Al:B ist, wie solches in dem von uns analysierten Vorkommnis d war, alsdann entsprechen unserer Formel die folgenden, schnittlich gut mit den gefundenen Resultaten übereinstim Werte:

SiO_2	= 45.80 %[1]
Al_2O_3	= 17.40 %
B_2O_3	= 5.90 %
CaO, FeO, MnO, MgO	= 28.60 %
H_2O	= 2.30 %
	100.00 %

Wir haben auch versucht, die Formel ohne Berücksic der Alkalien zu berechnen, ferner in der Voraussetzung, d selben event. als Vertreter des Calciums vorhanden seien; a beiden Fällen gelangten wir auf keine annehmbare Formel.

[1] GROTH, *Tabellarische Übersicht der Mineralien*, Seite 123.

[2] Da man bei dieser Sachlage die zweiwertigen Elemente alle als C die dreiwertigen als Aluminium berechnen mufs, was auf die ganze Gr zogen ein zu niedriges Atomgewicht ergiebt, so stellen sich natürli erhaltenen Kieselsäureprozente erheblich höher, als den faktischen Ver in Wirklichkeit entspricht.

[3] Ganz neuerdings hat H. RHEINECK in GROTHS *Zeitschr. Kr* 22, 275, den Versuch gemacht, sämtliche bislang aufgestellte Axinit

Eine von uns geplante Ausdehnung unserer chemischen Untersuchung auf eine Reihe anderer Axinitvorkommnisse wird sicherlich weitere feste Stützpunkte und Einblicke bringen zur Erlangung eines allgemeineren Urteiles über die Konstitutionsverhältnisse des noch zu selten analysierten Boro-Silikates.

---

von RAMMELSBERG, WHITFIELD, GENTH und BAUMERT auf Mischungsverhältnisse zurückzuführen, welche sich durch folgende zwei Schemata ausdrücken lassen:

$$Al_2O_4 = \overset{VI}{Si_4O_5} = O_5Ca_2BH = O_2Fe \text{ und}$$

$$Al_2O_4 = \overset{VIII}{Si_4O_4} = O_6Ca_2BH = O_2Fe = O_2Ca.$$

Heidelberg, Universitätslaborat., Februar 1894.

Eingegangen bei der Redaktion am 2. Februar 1894.

Über die Aufschliefsung von Silikaten unter Druck durch konzentrierte Salzsäure.

Von

P. Jannasch.

Vorläufige Mitteilung.

Vor einiger Zeit habe ich begonnen, eine weitere Reihe von Silikaten[1] (zunächst Gesteine, saure Feldspathe etc.) unter Druck durch konzentrierte Salzsäure vollkommen aufzuschliefsen und mich für diesen Zweck der gewalzten Mannesmannschen Eisenbomben[2] bedient bei gleichzeitiger Verwertung des von C. Ullmann[3] zuerst angewandten Äther-Aufsendruckes und Benutzung einer von H. Dr. Walz in Heidelberg konstruierten Kühlvorrichtung für die als Rohrverschlufs vorhandene Bleidichtung. Unter solchen Versuchsbedingungen konnte ich das zugeschmolzene, den Platincylinder enthaltende Kaliglasrohr bis auf Temperaturen von 400°[4] sicher und ungefährlich im Gattermannschen Röhrenofen erhitzen und erzielte mit diesem ganzen System in jeder Hinsicht zufriedenstellende Resultate. Da der vollständige Abschlufs meiner Arbeit noch geraume Zeit beanspruchen dürfte, so hielt ich der Priorität halber eine kurze gelegentliche Angabe doch für notwendig und berechtigt.

[1] Cf. meine früheren Versuche, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 273, und mit Hans Vogtherr zusammen daselbst Seite 3206.

[2] Wovon ich zwei Stücke von besonderen Dimensionen der persönlichen Freundlichkeit des Erfinders verdanke.

[3] *Chem. Ztg.* (1893) **17**, 1. Semester, 839.

[4] Durch mit Stickstoff- oder Kohlensäurefüllung versehene Quecksilberthermometer gemessen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Februar 1894.

Eingegangen bei der Redaktion am 2. Februar 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

:olekulargewichte der Flüssigkeiten, von W. Ramsay u. J. Shields.
:chr. physik. Chem. **12**, 433—475.)

hst wird erwiesen, dafs die Oberflächenspannung meistens eine ktion der von dem kritischen Punkte abwärts gerechneten Tem- Alsdann folgt die Untersuchung verschiedener Flüssigkeiten in ehung, woraus sich ihre Molekulargewichte in flüssigem Zustande lassen. Von obiger Regel weichen nun ab: die Alkohole, die Aceton, Propionitril und Nitroäthan, für welche daher Association, ig von Molekularkomplexen bis auf das vierfache Molekulargewicht beim Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand. interessant ist, dafs für Wasser bei 0° annähernd H_8O_4 gefunden ie dafs von allen untersuchten Körpern kein einziger ein höheres wicht als das vierfache des gasförmigen besitzt. Jedoch die Mehr- itersuchten Flüssigkeiten, darunter CS^2, N_2O_4, $SiCl^4$, PCl^3, $POCl^3$, $_2$, SO_2Cl_2, $Ni(CO)_4$ zeigen keine Association, d. h. gleiche Molekular- gasförmigen und flüssigen Zustande. Schliefslich werden für eine hl von Flüssigkeiten die kritischen Temperaturen auf Grund der wähnten Beziehung berechnet. Diese Resultate stimmen mit den ll gefundenen gut überein. *Hofmann.*

; über die Änderung des Gefrierdrucks bei Lösungen, von R. er. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 526—528.)

en Molekularkonzentration und Gefrierdruckänderung stellt Verfasser ig her: $\varDelta P = \frac{n\,2\,T\,.\,E}{N\,.\,M\,(\sigma - \tau)}$.

leutet die Gefrierdruckänderung, n die Anzahl von Grammmolekeln n auf N Grammmolekel Lösungsmittel, T die absolute Temperatur, ianische Äquivalent der Wärme, während σ das spezifische Volum smittels, τ das des Eises ist. Die Verwendbarkeit dieser Gleichung rgewichtsbestimmungen mufs noch experimentell geprüft werden.

Hofmann.

elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger en und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln, von O. Humburg. *:chr. physik. Chem.* **12**, 400—415.)

sigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Mono- und Dichloressigsäure iabhängigkeit der molekularen Drehung von der chemischen Natur smittels erwiesen. Als Lösungsmittel dienten Wasser und Benzol . Da ferner Jodkalium, Bromnatrium, Ammoniumnitrat und Baryum- vässeriger Lösung gleiche Molekulardrehungen ergaben, wie in me- scher Lösung, so folgt, dass der Einfluss der Dissociation auf die ietische Drehung, falls er besteht, ein zu geringer ist, um mit Hilfe i Mefsmethoden nachgewiesen werden zu können. Weiter wurden

die Atomdrehungen für Chlor und Brom bestimmt und in Alkohol wie Säuresubstitutionsprodukten übereinstimmende Werte erhalten, nämlich für Cl = 1.675 resp. 1.606, für Br = 3.563 resp. 3.525. *Hofmann.*

Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissociation, von H. Hädrich. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 476—497.)

Die Arbeit liefert eine experimentelle Bestätigung des Oudemannsschen Gesetzes, welches Verfasser nunmehr wie folgt ausdehnt: Das Drehvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissociierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion. *Hofmann.*

Über den Einfluſs einiger organischer Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen, von P. Freundler. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** [1893], 409—413.)

Über den Einfluſs organischer Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen der Weinsäureester, von P. Freundler. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** [1893], 680—686.)

Polarimetrische Beobachtungen, von J. A. Le Bel. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** [1893], 674—680.)

Über die geometrische Konstruktion der Sauerstoff-Absorptionslinien A, B und α des Sonnenspektrums, von George Higgs. (*Proc. Roy. Soc.* **54**, 200—208.)

Über das Fehlen des Gesetzes in der Photographie, daſs bei Gleichheit der Produkte aus der Intensität des einwirkenden Lichtes und der Zeit der Belichtung gleiche Mengen chemicher Wirkung erzeugt werden, von W. de W. Abney. (*Proc. Roy. Soc.* **54**, 143—147.)

Über eine Ableitung des Mendelejeffschen Ausdehnungsgesetzes, von R. Luther. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 524—525.)

Chemisch-Dynamische Studien über die Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenoxydsalze unter dem Einfluſs der Wärme, von G. Lemoine. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30** [1893], 289—395.)

Diese auſserordentlich eingehende und mühevolle Arbeit, welcher eine dem Einflusse des Lichtes auf den Verlauf derselben Reaktion gewidmete Abhandlung folgen soll, eignet sich nicht zur auszugsweisen Wiedergabe. Kapitel VIII, Seite 384 enthält eine Zusammenstellung und Diskussion der beobachteten Erscheinungen. *Rich. Jos. Meyer.*

Über den dritten Grundsatz der Energetik. Antwort an Herrn Meyerhoffer, von H. Le Chatelier. (*Compt. rend.* **117**, 513—516.)

Über die Krystallisation des Wassers durch Druckverminderung unter Null Grad, von E. H. Amagat. (*Compt. rend.* **117**, 507—509.)

Wird Wasser in einem Stahlcylinder gefroren und dann mittels einer Kältemischung die Temperatur konstant unter 0° erhalten, so bemerkt man beim schrittweisen Komprimieren der Eismasse, wie dieselbe allmählich schmilzt und sich schlieſslich ganz verflüssigt. Vermindert man dann den Druck langsam, so bilden sich die Krystalle zurück. Dasselbe Experiment wurde auch mit anderen Körpern ausgeführt, deren Dichte in flüssigem Zustande gröſser ist, als im festen. Im Maximum wurde ein Druck von 1000 Atmosphären angewandt. Wie zu erwarten war, erniedrigte sich der Schmelzpunkt mit wachsendem Drucke.

'eitere Versuche sollen die interessante Frage beantworten, ob nicht bei sehr höhtem Drucke die Dichte des Eises höher wird, als die des Wassers.

Rich. Jos. Meyer.

ber ein exaktes Verfahren zur Ermittelung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische, von VICTOR MEYER und A. MÜNCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2421—2432.)

Die zahreichen Versuche wurden ausgeführt in einem Apparate, dessen Andnung die denkbar gröfste Sicherheit für die gleiche Erhitzung des Thermoeters und des Gasgemisches bot, indem das Explosionsgefäfs in die Kugel des ftthermometers gebracht wurde (vgl. Figur im Original). Es ergab sich für nallgas: Die Explosionstemperatur liegt bei etwa 650° (Mittel von 38 Verchen, deren Ergebnisse zwischen 620° und 680° schwankten). Die Entzünngstemperatur wird nicht beeinflufst durch Änderung der Stromgeschwindigit, durch Einführung von Glassplittern oder Seesand, oder dadurch, ob das as feucht oder trocken ist. Einführung von Platin bewirkt stille Vereinigung; e Entzündungstemperatur ist unabhängig von der Gröfse des Explosionsraumes, enn derselbe nicht zu klein ist. Gemische von CO und H_2S mit äquivalenten uerstoffmengen lieferten unbefriedigende Resultate. Versuche mit Kohlenasserstoffen, mit den äquivalenten Sauerstoffmengen gemischt, ergaben, dafs e Entzündungstemperatur mit steigendem Kohlenstoffgehalt sinkt, sowie dafs ehrfache Kohlenstoffbindung, bezw. die geringe Sättigung mit Wasserstoff, e Entzündlichkeit vermehrt. (Vgl. MITSCHERLICH, *Diese Zeitschr.* **4**, 310 R.)

Moraht.

Anorganische Chemie.

tudie über die Arbeiten von SAMUEL BAUP, einem wenig bekannten waadtländischen Chemiker, von W. ROBERT. (*Nach eingesandtem Sonderabdruck.*)

Aus dieser Rehabilitation eines fast vergessenen Fachgenossen dürfte für en Anorganiker von Interesse sein, dafs BAUP schon im Jahre 1823 den Körper J_2 dargestellt hat, dafs er ferner zur selben Zeit die von STAS 1865 benutzte lethode der Darstellung reinen Jods durch Sättigen einer konzentrierten Jodaliumlösung mit Jod und Ausscheiden des letzteren durch Verdünnen mit Vasser zuerst vorgeschlagen hat. Auch hat BAUP schon in den dreifsiger ahren vor DUMAS und STAS die Atomgewichte des Calciums, Silbers, Goldes nd namentlich des Kohlenstoffs richtig bestimmt und durch letzteres schon amals den einzigen wesentlichen Fehler in den genialen Atomgewichtsbestimnungen von BERZELIUS richtig gestellt.

Moraht.

lachruf auf STAS: JEAN SERVAIS STAS und die Messung der relativen Massen der Atome der chemischen Elemente, von J. W. MALLET. (*Nachrufe der Chem. Soc.* Nr. 1.)

ndustrielle Ozonisierung, von A. M. VILLON. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** [1893], 730—731.)

Es wird ein Ozonisierungsapparat beschrieben, welcher auf der Anwendung och gespannter Wechselströme von hoher Frequenz beruht. *Rich. Jos. Meyer.*

leue Untersuchungen über die Bindung von atmosphärischem Stickstoff durch Mikroorganismen, von BERTHELOT. (Erster Teil.) (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30** [1893], 411—419.)

Neue Untersuchungen über die Stickstoff bindenden Mikroorganismen, von BERTHELOT. (Zweiter Teil.) (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30** [1893], 419—432.)

Metall-Doppelsalze des Diammoniums und Diamids, von F. SCHRADER. (*Inaugural-Dissertation*, Kiel 1893.)

Die auf Veranlassung von TH. CURTIUS ausgeführte Arbeit behandelt die Reaktionen der genannten Base mit anorganischen Verbindungen. Mit den Sulfaten von Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Zn und Cd bildet das Diammonium meist sehr schwer lösliche Doppelsulfate von der Formel $(N_2H_5)_2SO_4$, $R''SO_4$, welche von den Ammonverbindungen: $(NH_4)_2SO_4$, $R''SO_4$, 6HO durch den Mangel des Krystallwassers auffallend abweichen. Doppelsalze des Sulfates $(N_2H_6)SO_4$ existieren nicht. Das Salz $(N_2H_5)_2SO_4$, $CuSO_4$ eignet sich zur Abscheidung des Hydrazinsulfates aus Mutterlaugen. Den Ammoniakverbindungen $R''SO_4$, $4NH_3$ entsprechen Verbindungen des Diamids $R''SO_4$, $2N_2H_4$, wo R'' Zn oder Cd bedeuten kann. Parallel zu $R''SO_4$, $6NH_3$ ist der Typus $R''SO_4$, $3N_2H_4$ (R'' = Ni oder Co). Diese Salze sind aufserordentlich schwer löslich. Weiter wurden dargestellt Salze vom Typus N_2H_5Cl, $R''Cl^2$ und $(N_2H_5Cl)_2$, $R''Cl^2$, wo R'' bedeuten kann Hg, Cd, Zn, Sn. Schliefslich existieren mit $ZnCl^2$ und $CdCl^2$ Verbindungen wie $ZnCl^2$, $2N_2H_4$, welche sehr schwer löslich sind und den Ammoniakverbindungen $R''Cl^2$, $4NH_3$ entsprechen. *Hofmann.*

Über einige Eigenschaften und die Konstitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen, von J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2508—2520.)

Der von LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, **100**, **11**, 18) eingeschlagene Weg zur Darstellung des Hydroxylamins aus der methylalkoholischen Lösung des salzsauren Salzes und Natriummethylat wird dahin modifiziert, dafs das Filtrat vom abgeschiedenen Kochsalz ohne vorläufige Konzentration mittels des BRÜHLschen Vacuumapparates (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 3339) unter möglichst geringem Druck thunlichst rasch destilliert wird, wodurch die Ausbeute auf 90 % der Theorie gesteigert werden kann. Die physikalisch-chemische Untersuchung des Hydroxylamins, sowie seiner Homologen Methyl- und Äthyl-Hydroxylamin, bestätigte für dasselbe die aus chemischen Gründen wahrscheinliche Formel $H_2N \cdot OH$. *Moraht.*

Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Metalle und Metalloxyde, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** [1893], 668—669.)

Die Resultate dieser Untersuchung sind bereits besprochen in *Dieser Zeitschr.* **2**, 111 und 271.

Über eine neue Klasse von Verbindungen: Die Nitrometalle, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** [1893], 669—674.)

Über Nitrokupfer und Nitrokobalt, deren Darstellung und Eigenschaften in dieser Abhandlung spezieller besprochen werden, ist bereits in *Dieser Zeitschr.* **2**, 271 kurz berichtet worden.

Durch Reduktion im Wasserstoffstrome aus dem Oxyde erhaltenes Nickel verbrennt in der Kälte lebhaft im Strome von Stickstoffdioxyd; verdünnt man das Gas mit einem grofsen Überschufs von Stickstoff, so wird es ohne Feuererscheinung absorbiert. Das erhaltene schwarze Produkt ist ein in seiner Zu-

sammensetzung wechselndes Gemisch von Nitronickel Ni_2NO_2 und Nickeloxyd NiO. Die Eigenschaften sind analog denen der Kupfer- und Kobaltverbindung.

Auch reduziertes Eisen absorbiert Stickstoffdioxyd; das Nitrometall konnte aber bisher nicht dargestellt werden, weil bei der Einwirkung des Gases, selbst in sehr verdünntem Zustande, nach einiger Zeit stets Entflammung eintrat.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Einwirkung von Ammoniakgas auf einige Superoxyde, von O. Michel und E. Grandmougin. (*Ber. deutch. chem. Ges.* **26**, 2565—2568.)

Die Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Na_2O_2 verläuft nicht glatt nach der Gleichung $2NH_3 + 3Na_2O_2 = 6NaOH + N_2$, sondern es treten als Nebenprodukte salpetrige Säure und Salpetersäure auf. Dasselbe ist der Fall bei PbO_2 und MnO_2 bei zu starkem Erhitzen, während bei BaO_2 die Reaktion glatt nach der Gleichung $3BaO_2 + 2NH_3 = 3Ba(OH)_2 + N_2$ verläuft. Eine allgemeine volumetrische Bestimmung der Superoxyde durch Messen des entwickelten Stickstoffs läfst sich also hierauf nicht gründen. *Moraht.*

Eine neue Methode zur Darstellung reiner Phosphorsäure, von H. N. Warren. (*Chem. News* **68**, 66.)

Das durch Kupfersulfat aus einer Natriumphosphatlösung ausgefällte Kupferphosphat wird in Phosphorsäurelösung gelöst und die Lösung in geeigneten Gefäfsen, welche aufserdem poröse, mit Kupferphosphat gefüllte Beutel enthält, der Elektrolyse unterworfen. Unter Kupferausscheidung läfst sich in dieser Weise eine grofse Menge der in der Pharmakopöe gebrauchten Phosphorsäure vom spez. Gew. 1.75 darstellen. *Moraht.*

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze, II. Mitteilung, von Max Bodenstein. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2603—2611.)

Die schon früher (*Diese Zeitschr.* 5, 95 R.) erhaltenen Resultate, dafs die Zersetzung von Jodwasserstoff schon bei 100° und unter 100° eintritt und nur die Geschwindigkeit derselben von der Temperatur abhängig ist, sowie, dafs bei 320°, wo die Wärmetönung der Reaktion gleich Null sein mufs, ein Minimum der Zersetzung erkennbar ist, werden durch neue Versuche zwischen 290 und 518° bestätigt. Beim Studium der Einwirkung wechselnder Drucke ($^1/_2$ bis 2 Atm.) auf den Gleichgewichtszustand ergab sich das überraschende Resultat, dafs die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch gesteigerten Druck zunimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Druck direkt proportional. *Moraht.*

Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Kaliumcyanats, von Hugo Erdmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2438—2443.)

200 g sorgfältig getrockneten, absolut wasserfreien Ferrocyankaliums werden mit 150 g geschmolzenem Kaliumdichromat warm innig gemischt, in einer Eisen- oder Nickelschale oxydiert, die Schmelze zerrieben und auf dem Wasserbade 10 Minuten lang unter Umschütteln mit 900 ccm 80prozent. Alkohol und 100 ccm Methylalkohol gekocht. Die klare Lösung wird durch ein Faltenfilter in ein gekühltes Becherglas dekantiert und der gekühlte Rückstand möglichst schnell vier bis fünf Mal mit der vom auskrystallisierten Cyanat abgegossenen Mutterlauge ausgezogen. Die Ausbeute beträgt etwa 65 g reines Cyanat; das noch gelöste Salz läfst sich durch Abdestillieren des Alkohols nicht gewinnen, da Zersetzung eintritt; doch läfst sich die Lösung leicht auf Harnstoff verarbeiten. Die Operation in gröfserem Mafsstabe vorzunehmen, ist nicht zu empfehlen, da grofse Schnelligkeit des Operierens nötig ist. *Moraht.*

Über die Probe des roten Quecksilberoxydes, von M. G. Patein. (*Journ. Pharm. Chem.* [5] 28, 390—393.) *Hofmann.*

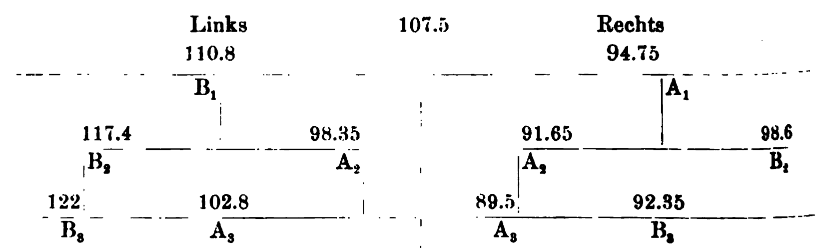
Über ein Produkt der unvollständigen Oxydation des Aluminiums, von Pionchon. (*Compt. rend.* 117, 328—330.)

Bei der Verbrennung von Aluminium unter mäfsiger Sauerstoffzufuhr wurde eine graue Masse erhalten, die nach Ansicht des Verfassers neben Aluminium und Thonerde ein niederes Oxyd des Aluminiums enthält.

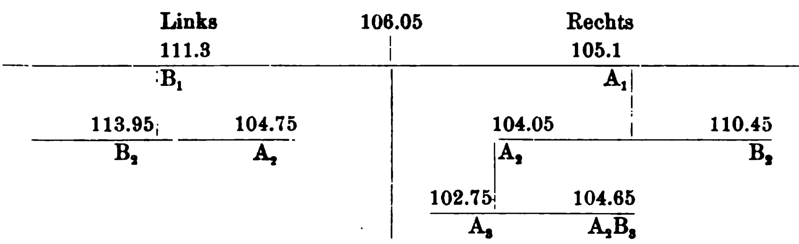
Rich. Jos. Meyer.

Bemerkungen über die in Cerit, Samarskit, Gadolinit und Fergusonit enthaltenen Oxyde, von Wolcott Gibbs. (*Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences.* 28, 260—279.)

Zur Ermittelung des mittleren Äquivalents der aus obigen Mineralien gewonnenen, gemischten seltenen Erden wurde in den gutgemischten Erdoxalaten das Verhältnis von R_2O_3 zu C_2O_3 bestimmt. 0.5 — 1 g der gemengten Oxalate wurden bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Oxyd gewogen; 0.3—0.4 g Oxalat wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst (30 ccm einer Säure aus 1 Vol. H_2SO_4 und 6 Vol. H_2O und 20 ccm Wasser) und die Oxalsäure mit Permanganat titriert. Die Methode ist der Sulfatmethode gleichwertig. Alkalierdsulfate wurden direkt durch Kochen mit Salz- und Oxalsäure und Verdünnen mit viel Wasser in Oxalate verwandelt. Zur Trennung der Erden wurde die fraktionierte Fällung mit Oxalsäure quantitativ geprüft. Eine Sulfatlösung von Erden mit dem Atomgewicht $R''' = 137.25$, für welche die zur vollständigen Fällung nötige Oxalsäuremenge zuvor ermittelt war, wurde in fünf Fraktionen mit je einem Fünftel dieser Menge gefällt. Es resultierten: 1. Erden mit $R''' = 148.60$; 2. mit $R''' = 143.35$, 3. mit $R''' = 141.55$, 4. mit $R''' = 137.25$, 5. mit $R''' = 124.40$. Um leicht und schnell zu Yttererde zu gelangen, kann man zugleich $^4/_5$ einer solchen Lösung ausfällen und nur das letzte Fünftel weiter verarbeiten. — Ferner wurde das Verhalten der Chloride gegen Hitze zur Trennung der Erden benutzt: bei schwachem Glühen liefern die schwächeren Basen wasserunlösliche Oxychloride, die stärkeren bleiben lösliche Chloride. Das wiederholt sich bei letzteren nach dem Eintrocknen ihrer Lösung bei gesteigertem, oder anhaltenderem Erhitzen, ebenso bei der Lösung der ersteren in Salzsäure bei mäfsigerem Erwärmen. Eine Chloridmenge aus Gadoliniterden mit $R''' = 107.5$ wurde folgendermafsen zerlegt (B_1, B_2, B_3 = Oxychloride, A_1, A_2, A_3 = neutrale oder saure Chloride).



Schon nach drei Fraktionen lag in A_3 also annähernd reine Yttererde vor. Ähnliche Resultate lieferte eine Chloridmenge aus Cerit und Monazit, die nach Entfernung der Cererden mit Natriumsulfat ein $R''' = 106.05$ besafs:



In gleicher Weise lassen sich die Bromide verwerten, sowie die Thatsache verwenden, dafs das Filtrat von der in der Kälte gebildeten Alkalisulfatfällung beim Kochen abermals einen Niederschlag liefert: so wurde aus Samarskiterden durch eine Operation vielleicht quantitativ Yttererde mit $R''' = 89.55$ gefällt. — Mit gleichem Vorteil wie die Alkalisulfate lassen sich zur Trennung der seltenen Erde die Sulfate des Luteo- und Roseo-Kobalts verwenden, welche schön krystallinische, in heifsem Wasser ganz oder fast unlösliche Niederschläge von Doppelsalzen liefern, ebenso die Luteo- und Roseo-Nitrate; doch ist die Untersuchung in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen. Zum Schlusse der Arbeit finden sich einige Angaben über das Verhalten einzelner Erdlösungen gegen Milchsäure, Merkuronitrat und Quecksilberoxyd, sowie gegen saure Molybdate, Phosphor-Molybdate und Phosphorwolframate. *Moraht.*

Über Bleitetrachlorid, von H. Friedrich. (*Monatsh. f. Chemie* **14**, 505—520.)

Über die Resultate dieser interessanten Untersuchung wurde schon in dieser *Zeitschrift* 5, 98 und 99 berichtet. Aus den vorliegenden Monatsheften ist ferner noch zu entnehmen, dafs Friedrich auch Versuche zur Darstellung eines Tetrabromides anstellte. So wurden durch Einwirkung von Brom auf $PbBr_2$ bei Gegenwart eines Überschusses an wässeriger Bromkaliumlösung bei 0° die Bildung eines rotbraunen krystallinischen Körpers beobachtet, welcher Bleitetrabromid-Bromkalium sein dürfte. *Hofmann.*

Beitrag zum Studium der Chromoxydsalze, von T. Klobb. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** [1893], 663—668.)

Durch Schmelzen der Chromoxyde, des violetten Chromammoniakalauns, der Chromsäure, ihres Ammoniumsalzes, oder des violetten Chromchlorids mit Ammoniumsulfat (vgl. *Diese Zeitschr.* **1**, 467; **2**, 271) wurden erhalten: 1. Ein hellgrünes, aus Nadeln bestehendes Krystallpulver, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, die Zusammensetzung $(SO_4)_3Cr_2 . 3[SO_4(NH_4)_2]$ hat und nach dem Vorgange von Recoura (*Diese Zeitschrift* **1**, 387; **5**, 99) als Chromotrisulfat $(Cr_2 . 6SO_4)(NH_4)_6$ aufgefafst werden kann; 2. der wasserfreie Chromammoniakalaun $(SO_4)_3Cr_2 . SO_4(NH_4)_2$, oder als Chromosulfat formuliert: $(Cr_2 . 4SiO_4)(NH_4)_2$, welcher hexagonale, tafelförmige, grüne Krystalle bildet, die selbst in kochendem Wasser unlöslich sind und von den energischsten Reagentien kaum angegriffen werden.

Analoge, aber schon durch kaltes Wasser zersetzliche Eisensalze haben Lachaud und Lepierre (*Diese Zeitschr.* **2**, 271) erhalten.

Versucht man die entsprechenden Kali- oder Natronsalze darzustellen, so erhält man stets isomorphe Mischungen von Ammonium- und Kalium- resp. Natriumchromosulfat (Alaun) in hexagonalen Krystallen und das Trisulfat $(SO_4)_3 Cr_2 . 3 SO_4K_2$, das „kalisulfate de chrome“ von Étard (*Compt. rend.* **84**, [1877], 1089), welches, wie die anderen Chromotrisulfate, in prismatischen Nadeln krystallisiert.

Das rotviolette, dichroïtische Chromsulfat, welches beim Kochen von Chromoxyd oder der Ammoniumchromosulfate mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht, ist neutrales wasserfreies Chromsulfat $Cr_2(SO_4)_3$; es nimmt beim Waschen mit Alkohol 1.5 Moleküle Wasser auf, ohne sein Aussehen zu verändern.

Rich. Jos. Meyer.

Über Verbindungen von Molybdaten mit schwefliger und seleniger Säure, von E. PECHARD. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30** [1893], 395—410.)

Über diese bereits in den *Compt. rend.* veröffentlichte Untersuchung wurde referiert in *Dieser Zeitschr.* **5**, 243. 244.

Über Eisennitrid, von G. J. FOWLER. (*Chem. News* **68**, 152—153.)

Durch Erhitzen von Eisen, das aus Hydroxyd durch Wasserstoff reduziert worden war, im Ammoniakstrom bis fast zum Schmelzpunkt des Bleis entsteht ein Nitrid von der Formel Fe_2N gleich $\begin{matrix} Fe \\ | \\ Fe \end{matrix} \!>\! N{-}N \!<\! \begin{matrix} Fe \\ | \\ Fe \end{matrix}$; weniger leicht entsteht das gleiche Produkt durch Erhitzen von Eisenamalgam oder Ferrochlorür und -bromür in Ammoniak. Das graue Pulver ist zersetzlich durch H, Cl, H_2S und Wasserdampf.

Moraht.

Über die Cupriammonium-Doppelsalze, von THEODORE WILLIAM RICHARDS und HUBERT GROVER SHAW. (*Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences* **28**, 247—259.)

Aufser dem schon früher erhaltenen Cupriammonium-Acetobromid $Cu(NH_3)_2BrC_2H_3O_2$ (vgl. *Diese Zeitschr.* **2**, 472 Ref.) wurden folgende Verbindungen dargestellt: Ammon-Cupriammonium-Acetochlorid $Cu(NH_3)_2ClC_2H_3O_2 \cdot H_2O$, Komplexes Cupriammonium-Acetochlorid $[Cu(NH_3)_2ClC_2H_3O_2]_2 \cdot 3NH_4C_2H_3O_2 + 7H_2O$, Cupriammonium-Formibromid $Cu(NH_3)_2BrCHO_2$, Kupfer-Ammonium-Acetochlorid $CuCl_2 \cdot 2NH_4C_2H_3O_2$, Tetrammon-Tricupriammonium-Bromid

$$3Cu(NH_3)_2Br_2 \cdot 4NH_3 \text{ oder } 3CuBr_2 \cdot 10NH_3.$$

Moraht.

Über die Einschliefsung von Gasen durch Metalloxyde, von THEODORE WILLIAM RICHARDS und ELLIOT FOLGER ROGERS. (*Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences* **28**, 200—211.)

Die bei der Neubestimmung des Atomgewichtes des Kupfers (*Diese Ztschr.* **1**, 150 ff.) beobachtete Thatsache, dafs namentlich durch Glühen des Nitrats dargestelltes Kupferoxyd stets wesentliche Mengen von Gas eingeschlossen enthielt, veranlafste die Prüfung anderer Oxyde in gleicher Richtung und mit Hilfe des gleichen Apparates (*Diese Zeitschr.* **1**, 199 ff.). Zinkoxyd verhält sich ähnlich wie Kupferoxyd: während das durch Glühen des Karbonats dargestellte Oxyd kein Gas einschlofs, enthielt das analog aus dem Nitrat gewonnene Oxyd stets wesentliche Mengen Stickstoff und wechselnde Mengen Sauerstoff. Fortgesetztes Glühen treibt von beiden Gasen aus, den Sauerstoff leichter als den Stickstoff, doch ist ein quantitatives Verjagen auch bei stärkstem Glühen (Sauerstoffgebläse) nicht möglich. Verunreinigungen verursachen die Gaseinschliefsung nicht; Zinkoxyd, das noch Spuren unzersetzten Nitrats enthielt, schlofs kein Gas ein. Die Ursache ist der kompakte Zustand des Oxydes, der dem Gase keinen Ausweg gewährt. Ähnlich verhält sich Nickeloxyd; Magnesiumoxyd hält die Gase in weit höherem Grade fest. Das Oxyd des Cadmiums (durch Glühen des Nitrats) hält kaum, die Oxyde von Quecksilber, Blei und Wismut kein Gas zurück.

Moraht.

Über das Verhalten des Dinatriumplato-Sulfoplatinats gegen Wasser und über zwei neue Sulfosalze des Platins, von R. SCHNEIDER. (*Journ. pr. Chem.* **48**, 411—424).

Die Verbindung spaltet sich unter dem Einfluſs des siedenden Wassers im Sinne der Gleichung: $\left.\begin{matrix}Na_2S,PtS\\Na_2S,PtS\end{matrix}\right\}PtS_2 = Na_2S,PtS\}2PtS_2 + 3(Na_2S,PtS)$.

Erstere Verbindung bleibt ungelöst, während die letztere durch das Wasser eine weitere Zersetzung erfährt, wobei neben NaOH der Körper $3PtS.SNa_2.SH_2.SH_2$ entsteht. Dieser ist in Wasser mit portweinroter Farbe löslich und wird durch Alkohol als flockiger, licht kastanienbrauner Niederschlag gefällt.

Hofmann.

Studien über komplexe unorganische Verbindungen. I. Teil: **Platinichloride,** von C. MONTEMARTINI. (*Atti Della R. Acc. Delle Scienze. Torino.* **28** [1893], 686.) *Sertorius.*

Notiz über Versuche über das spezifische Gewicht von Gold, das in Gold-Silber-Legierungen enthalten ist, von HENRY LOUIS. (*Chem. News.* **68**, 167—168.)

Aus den spezifischen Gewichten von 4 Gold-Silber-Legierungen von verschiedenem Gehalt und dem aus ihnen durch Extraktion des Silbers gewonnenen reinen Goldes schlieſst Verfasser auf die Existenz einer schweren allotropen Modifikation des Goldes vom spez. Gew. über 20. *Moraht.*

Analytische und angewandte Chemie.

Über die Prüfung der Manganoxyde mit Wasserstoffsuperoxyd, von A. CARNOT. (*Bull. soc. chim.* [1893], [3] **9**, 646—650.)

Die Manganbestimmungsmethode des Verfassers, welche auf der Messung des bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Mangansuperoxyde frei werdenden Sauerstoffs:

$$MnO_2 + H_2O_2 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + O_2$$

beruht, ist im Prinzip bereits früher von LUNGE angewandt worden. Neu ist nur die einfachere Art des Apparates. *Rich. Jos. Meyer.*

Volumetrische Bestimmung von Calcium, Strontium und Baryum, von M. VIZERN. (*Journ. Pharm. Chem.* [5] **28**, 442—443.)

Über die Trennung und maſsanalytische Bestimmung von Blei, von LINDEMANN und MOTTEU. (*Bull. soc. chim.* [1893], [3] **9**, 812—819.)

In einer früheren Abhandlung (*Bull. Acad. Belg.* [1892], [3] **73**, 827) wurde gezeigt, daſs die natürlichen Sulfide (Bleiglanz, Pyrit, Zinkblende) durch Chlorkalklösung schon in der Kälte vollständig oxydiert werden, wobei Blei in Bleisuperoxyd verwandelt wird, welches jodometrisch bestimmt werden kann. Hierauf fuſsend wird die Analyse von Bleiglanz in der Weise ausgeführt, daſs man die Mineralprobe mit Chlorkalklösung fein verreibt und dann Salzsäure bis zur klaren Lösung zugiebt, worauf kurze Zeit erwärmt wird. Sind auſser Blei keine anderen Metalle zugegen, so wird dasselbe bei 60—70° durch Chlorkalk als Superoxyd gefällt und letzteres mit Jodkalium und Salzsäure bestimmt. Bei Gegenwart anderer Metalle fällt man das Blei aus der oxydierten Lösung mit Schwefelwasserstoff und behandelt dann das Sulfid in derselben Weise mit Chlorkalklösung. Ist Kupfer zugegen, so ist dasselbe aus dem Sulfidgemische durch Waschen mit Cyankaliumlösung zu entfernen. Auſser für die Unter-

suchung von Bleiglanzen und Weifsbleierz eignet sich die Methode auch für die Wertbestimmung der Mennige. Dieselbe wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt, und einerseits das dadurch abgeschiedene Bleisuperoxyd direkt, andererseits das in Lösung befindliche Bleioxyd, wie oben angegeben, bestimmt. Die mitgeteilten Resultate lassen die Methode als hinreichend genau erscheinen.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Bindung von Jod durch Stärke, von G. Rouvier. (*Compt. rend.* **117**, 461.)

Die jodreichste Verbindung, welche sich durch Einwirkung von Jod auf Stärkelösung erhalten läfst, hat die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$. Im allgemeinen wird desto weniger Jod gebunden, je gröfser das Volumen des Reaktionsgemisches ist; nur bei einem grofsen Überschusse von Jod bildet sich, unabhängig vom Volumen, stets die obige Grenzverbindung. (Vergl. *Diese Zeitschrift* **1**, 472; **2**, 112; **5**, 313.)

Rich. Jos. Meyer.

Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffes, von W. v. Miller und G. Rohde. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2647—2672.)

Obwohl hier eine rein organische Arbeit vorliegt, mag doch, da es sich um einen für den Analytiker so wichtigen Indikator handelt, an dieser Stelle mitgeteilt werden, dafs die Karminsäure wahrscheinlich ein Derivat des Methyldioxy-α-naphtochinons

CH₃ O / H, OH, OH, H, H, O — resp. — CH₃ O / H, H, OH, OH, H, O

und zwar wohl mit zwei Molekülen sehr fest gebundenen Hydratwassers ist.

Morahl.

Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen, von G. Vortmann. (*Monatsh. Chem.* **14**, 536—552.)

Es wurden mit weinsaurem Alkali und überschüssiger Natronlauge versetzte Metallsalzlösungen der Elektrolyse unterworfen. Zink scheidet sich bei einer Stromdichte von 0.3—0.6 Ampère als grauer, gut haftender Überzug auf der Kathode ab, gleichviel ob wenig oder viel Natronlauge angewandt wurde. Auch Eisen scheidet sich als gut haftender Niederschlag ab. Kobalt jedoch fällt grofsenteils als Hydroxyd an der Anode aus. Um eine quantitative Abscheidung des Kobalts als Metall zu erzielen, mufs man aufser weinsaurem Alkali eine so konzentrierte Natronlauge anwenden, dafs man in der Kälte eine dunkelblaue Flüssigkeit erhält; aufserdem mufs man durch Zusatz von 1—2 g Jodkalium die Bildung von Hydroxyd verhindern. Nickel wird durch mäfsige Stromstärken: Dichte höchstens = 1.0 Ampère nicht als Metall gefällt. Eine geringe Menge scheidet sich an der Anode als schwarzes Oxyd aus, doch läfst sich die Bildung des letzteren durch Jodkaliumzusatz verhindern. Somit lassen sich Zink, Eisen und Kobalt entfernen, während Nickel in alkalischer Lösung bleibt. Zur Trennung von Zink und Eisen wird mit NaOH und KCN versetzt. Aus der so erhaltenen alkalischen Lösung wird durch den Strom (0.3—0.6 Ampère) nur das Zink auf einer versilberten Kupferscheibe abgeschieden. Kobalt und Nickel werden vom Eisen (Ferriform) getrennt, indem man Ammonsulfat

md Ammoniak in mäfsigem Überschufs zugiebt. Mit einer Stromdichte von).4–0.8 Ampère scheiden sich Ni und Co als festhaftende Metalle ab, während las Ferrihydroxyd abgespült werden kann. Auffallenderweise färbte sich bei len bezüglichen Versuchen das Filtrat vom Eisenhydroxyd mit Schwefelammon 'orübergehend schön violettrot, dann trat Schwefelabscheidung ein. Der fragiche Körper ist noch nicht untersucht. Kupfer wird vom Eisen ganz wie Ni nd Co getrennt, nur verstärkt man zum Schlufs den Strom über 0.6 Ampère.

Hofmann.

'olarisation von Platinelektroden in Schwefelsäure, von James B. Henderson. (*Proc. Roy. Soc.* **54**, 77—82.)

Die Untersuchung ergab, dafs die Polarisation mit grofsen Elektroden onstant und unabhängig von der Stärke der Säure und Stromstärke ist, im Iittel = 2.09 Volt. Der Grad des Sinkens der Polarisation hängt ab von der eit der Elektrolyse der Lösung und von der Stromstärke, doch ist stets das inken zuerst sehr schnell, bisweilen in der ersten Minute so grofs, wie in den ichsten fünf Minuten, und niemals in der ersten Minute geringer als ein Viertel er Polarisation.

Maraht.

ber Dichtungen für Vakuum und Druck, von L. Mach. (*Zeitschr. Instrk.* **13**, 428—429.) Verf. empfiehlt als Dichtungsmittel Woods oder Roses Legierung.

ber die Anwendung der Tonschwingungen zur Analyse von Gemischen zweier Gase von verschiedener Dichte, von E. Hardy. (*Compt. rend.* **117**, 573—574.)

Diese „akustische“ Gasanalyse beruht auf der Thatsache, dafs zwei Orgelifen, welche mit reiner Luft angeblasen denselben Ton geben, in einem ervall erklingen, falls die eine von ihnen mit einem Gemisch von Luft und em anderen Gase gespeist wird. Durch Feststellung der Schwingungszahl st sich ein Rückschlufs auf die Menge des letzteren machen. Der zu derigen Versuchen dienende, sehr empfindliche Apparat, heifst „Formenephon“ d wird zur Erkennung und Untersuchung der schlagenden Wetter in den rgwerken verwandt.

Rich. Jos. Meyer.

er die Untersuchung von Kupfersulfat, von John Ruffle. (*The Analyst* **18**, 279—281.)

er Legierungen, von Knoertzer. (*Bull. soc. chim.* [1893], [3] **9**, 731—735.)

Ein Bericht über den Fortgang der Untersuchungen von Roberts-Austen. ngineering April-Mai 1893) betreffend die These: „dafs der Einflufs geringer ngen von Unreinigkeiten auf die mechanischen Eigenschaften eines Metalles m Atomvolumen der beigemengten Substanz proportional“ ist. Frühere Unterhungen beschäftigten sich in dieser Richtung mit Gold und Eisen; dieselben d jetzt auf das Kupfer ausgedehnt worden. Vergl. hierzu: *Diese Zeitschr.* 458.

Rich. Jos. Meyer.

er einige Eigenschaften der Bleioxyde, von A. Bonnet. (*Compt. rend.* **117**, 518—519.)

Wird Baumwolle mit bleisaurem Alkali gebeizt und mit viel Wasser geschen, so scheidet sich Bleidioxyd auf der Faser ab, welches dieselbe stark greift. Unter denselben Bedingungen scheiden alkalische Bleioxydlösungen eioxyd ab, welches mit verschiedenen Pflanzenfarbstoffen farbige Lacke auf der ser erzeugt. Auch die meisten anderen Metalloxyde lassen sich in der Hitze aus

ihren neutralen Salzen mittels der Bleioxydbeize auf der **Faser** niederschlagen und geben dort charakteristische, sehr empfindliche **Farbenreaktionen.**

Rich. Jos. Meyer.

Zur Fabrikation von Sauerstoff aus Calciumplumbat, von G. Kassner. (*Chem.-Ztg.* 17, 1242.)

Über die Schwefelwasserstoffgärung im Schwarzen Meere und den Odessaer Limanen, von N. Zelinsky. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 298—303.) *Brauner.*

Analyse des Alexeiewschen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe der Stadt Samara gelegenen Mineralquelle, von N. Saytzeff. (*Journ. pr. Chem.* 48, 518—521.) *Hofmann.*

Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer, von K. Natterer, 3. Reise S. M. Schiffes „Pola" im Jahre 1892. (*Monatsh. Chem.* 14, 624—673.)

In den oberflächlichen Schichten des Meeres fand Verfasser durchschnittlich 0.002 g pro Liter organischer Substanz, wahrscheinlich Stearin- und Palmitinsäure sowie Glycerin. Im Zusammenhange damit steht das Auftreten von Petroleum namentlich in den tieferen Schichten. Wie schon früher, wurde auch jetzt keine freie Kohlensäure gefunden, selbst nicht in dem an verwesenden organischen Substanzen reichen Meeresgrunde. Es erklärt sich dies aus der gleichzeitigen Bildung von Ammoniak beim Verwesungsprozefs. Diese Bildung von kohlensaurem Ammon scheint eine sehr wichtige Rolle zu spielen in Bezug auf die Abscheidung von geformtem kohlensauren Kalk und geformter Kieselsäure bei lebenden Organismen, als auch in Bezug auf die Bildung teils lehmartiger, teils steinharter Niederschläge auf dem Meeresgrunde. Der Bromgehalt im Bereiche des Nilwassers sinkt von 0.007 $^0/_0$ für Oberflächenwasser in einer Tiefe von 20 m bereits auf 0.0049 $^0/_0$ herab. Auffallend ist das Minimum des Bromgehaltes an der afrikanischen Küste westlich von Alexandrien. Salpetrige Säure tritt im allgemeinen am reichlichsten auf nahe über dem Meeresgrund und einige hundert Meter unter der Meeresoberfläche. Die dem Meeresgrund selber entnommenen Wasserproben sind etwas ärmer, während die Oberfläche bis zu 50 m Tiefe so gut wie frei von salpetriger Säure war. Mit wenigen Ausnahmen weist das Meer in allen Tiefen noch ebenso viel Sauerstoff auf als der durch die Temperatur des Wassers und den Luftdruck beherrschten Oberflächenabsorption entspricht, ein Beweis, dafs der insbesondere auf dem Meeresgrunde verbrauchte Sauerstoff durch die bis in die gröfsten Tiefen reichenden Meeresströmungen immer wieder erneuert wird. *Hofmann.*

Mikrochemische Notizen, von A. Streng. (*Jahrb. Mineral.* [1893] 1, 49—50.)

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Ammoniak wird ein Tropfen der betreffenden Lösung mit Ätzkali versetzt und derselbe nebst einem frei daneben liegenden Tropfen Platinchlorid mit einem Uhrglas bedeckt.

Zur mikrochemischen Fällung mit H_2S wird ein Tropfen der Lösung nebst einem Tropfen Na_2S-Lösung, welcher erstere aber nicht berühren darf, mit einem Uhrglas bedeckt und das Na_2S mit HCl in Berührung gebracht.

E. Weinschenk.

Mineralogie und Krystallographie.

neues Mineral von Bamle, von L. MICHEL. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], **16**, 38—40.)

In dem derben Apatit von Ödegaarden, Bamle, finden sich kleine Knoten, he aus einem radialschuppigen farblosen Mineral der Zusammensetzung ;a)$_3$(PO$_4$)$_2$ + 8H$_2$O bestehen. Das Mineral, welches monoklin krystallisiert optisch vom Bobierrit verschieden ist, erhält den Namen Hautefeuillit.

E. Weinschenk.

es über den Chloromelanit, von A. DAMOUR. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], **16**, 57—59.)

Der Chloromelanit ist nur eine eisenoxydreichere Varietät des Jadeit, was ytisch nachgewiesen wird. *E. Weinschenk.*

läufige Mitteilung über Schneekrystalle, von A. NORDENSKIÖLD. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], **16**, 59—74.)

r Franckeit, ein neues Erz aus Bolivia, von A. W STELZNER. (*Jahrb. Mineral.* [1893], **2**, 114—124.)

Auf den Zinnerzgängen von Animas, südöstlich von Chocaya, Depart. si, Bolivia, kommt in ziemlicher Menge ein „Elicteria" genanntes, feineriges, concentrisch strahliges Erz vor. Dasselbe ist schwärzlichgrau, llglänzend, mild ins Geschmeidige, spaltbar nach einer Richtung sehr vollnen; Härte $2^3/_4$, spezifisches Gewicht bei 21° = 5.55. Die Analyse von WINKLER ergab die Zusammensetzung $Pb_2Sn_2S_6 + Pb_3Sb_2S_6$, wozu noch $_0$ Germanium und etwas Silber kommen. Das Mineral erhält den Namen ckeit. *E. Weinschenk.*

: den Kylindrit, von A. FRENZEL. (*Jahrb. Mineral.* [1893] **2**, 125—128.)

Auf der Grube Mina Sta. Cruz bei Poopó in Bolivia fand sich eine Stufe kleinen cylinderförmigen Krystallen von schwärzlich bleigrauer Farbe. Dien sind aus Schalen aufgebaut, mild ins Spröde, Härte = 2.5—3, spezifisches icht 5.42. Die chemische Analyse ergiebt die Formel $Pb_6Sb_2S_6 + 3(PbSn_2S_5)$. Verfasser nennt das Mineral nach seiner Form Kylindrit. *E. Weinschenk.*

ıgolith von Cornwall, von H. A. MIERS. (*Jahrb. Mineral.* [1893] **2**, 174—176.)

r Brazilit, von E. HUSSAK. (*Jahrb. Mineral.* [1893] **1**, 89.)

Nach einer Analyse von C. W. BLOMSTRAND ist der monokline Brazilit onoxyd. Die Analyse ergab: ZrO_2 96.52; SiO_2 0.70; Al_2O_3 0.43; Fe_2O_3 0.41; 0.55; MgO 0.10; Alkalien 0.42; Glühverlust 0.39. *E. Weinschenk.*

r die isomorphe Schichtung und die Stärke der Doppelbrechung im Epidot, von W. RAMSAY. (*Jahrb. Mineral.* [1893], **1**, 111—122.)

Formel der Turmaline, von A. KENNGOTT. (*Jahrb. Mineral.* [1893] **2**, 71.)

ımmensetzung des Helvin, Danalith, Basisfläche des Quarzes und oktaedrischen Granat von Elba, von A. KENNGOTT. (*Jahrb. Mineral.* [1893], **2**, 72—74.)

Die Analysen des Danalith und des uralischen Helvin führen zu der nel $3(2RO . SiO_2) + RS$, worin R = Fe, Be, Ca, Mn, Zn, Cu ist.

E. Weinschenk.

Über eine eigenartige Kalksteinbildung in doleritischen Verwitterungsprodukten, von AD. LIEBRICH. (*Jahrb. Mineral.* [1893], 2, 75—78.)

Über die natürlichen Manganoxyde (3. Teil). **Manganite, Hausmannite und Braunite**, von A. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* [1893], [3] 9, 650—661.)

Aus der Analyse des Manganits von Ilefeld (Harz) wird geschlossen, daſs dieses Mineral sich im Beginn einer Zersetzung befindet, deren Ziel die Bildung eines pseudomorphen Pyrolusits ist und daſs die Formel $Mn_2O_3 . H_2O$ desselben in $MnO_2 . MnO . H_2O$ aufzulösen ist. Auch die Zusammensetzung des Hausmannit (von Ilmenau) entspricht der Formel $MnO_2 . 2MnO$, in der das Manganoxydul teilweise durch Zinkoxyd ersetzt sein kann. (Eine Probe enthielt 8.6 % ZnO.) Die Braunite schlieſslich können nach den Untersuchungen von GORGEU, im Zusammenhang mit denen von RAMMELBERG und DAMOUR als saure Salze von der allgemeinen Form $(MnSi)O_3 . RO$ angesehen werden, wo R vorwiegend Mangan ist. Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 322.) *Rich. Jos. Meyer.*

Über das Vorkommen von Gismondin in den Drusen eines Basaltes aus der Umgegend von Saint-Agrève (Ardèche), von F. GONNARD. (*Compt. rend.* 117, 590—592.)

Analyse einer vanadinhaltigen Steinkohle, von A. MOURLOT. (*Compt. rend.* 117, 546—548.)

Die Steinkohle enthielt 0.24 %, ihre Asche 38,5 % Vanadinsäure. Vergl. *Diese Zeitschr.* 3, 481. *Rich. Jos. Meyer.*

Petrographisch synthetische Mitteilungen, von J. MOROZEWICZ. (*Jahrb. Mineral.* [1893] 2, 42—51.)

Ein Gemenge von 80 g einer Mischung von $2(CaAl_2Si_2O_8 . CaSO_4)$ $3(Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2SO_4)$ wurde mit 17 g $FeSiO_3$, 8 g $CaSiO_3$ und 5 g K_2SiO_3 nebst wenig eisenhaltigem CaS in einem Chamottetiegel in dem Kanal eines SIEMENS'schen Glasofens 8 Tage lang bei Rotglut erhalten. Es bildete sich eine dunkelbraune poröse Schmelze, in welcher im Dünnschliff reichlich himmelblaue, durchsichtige Kryställchen von Hauyn, sowie kleine braungelbe Nadeln, vielleicht einem rhombischen Pyroxen angehörig, beobachtet werden konnten. Bei höherer Temperatur werden die Krystalle von Hauyn wieder aufgelöst und es bilden sich an ihrer Stelle Plagioklas und Nephelin.

300 g einer Mischung von 77.9 % SiO_2, 12 % Al_2O_3, 1.3 % FeO, 0.8 % CaO. 0.13 % MgO, 3.3 % K_2O, 4.6 % Na_2O (entsprechend der Zusammensetzung eines isländischen Liparits) wurden mit 1 % Wolframsäure in einem Chamottetiegel 31 Tage lang bei lichter Rotglut gehalten. Unter dem Mikroskop erkennt man in der porösen, schlierigen Schmelze Anhäufungen winziger dihexaedrischer Krystalle von (?) Quarz, sowie kleine sechsseitige Täfelchen von Biotit nebst kleinen Leisten, welche vielleicht Sanidin sind. Mit höherem Gehalt an Wolframsäure ergab sich keine Krystallisation. Ohne Wolframsäure zwei Wochen lang ebenso erhitzt, bildeten sich in dem Gemenge kleine Tafeln von Tridymit nebst stark doppelbrechenden Nadeln. *E. Weinschenk.*

Künstlicher Periklas, von E. MALLARD. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], 16, 18—19.)

Auf weiſslichen festen Krusten, welche aus den Staſsfurter Öfen stammen, sitzen kleine durchsichtige Oktaeder, welche chemisch und physikalisch mit Periklas identifiziert werden konnten. *E. Weinschenk.*

Künstliche Darstellung von Rutil, von L. MICHEL. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], **16**, 37—38.)

Ein Teil Titaneisen und zweieinhalb Teile Pyrit einige Stunden im Graphittiegel bei 1200° geglüht, geben eine krystalline Masse, welche leicht spaltbar ist und aus Magnetkies besteht. Die Masse ist voll von Blasenräumen, auf deren Wänden kleine Rutilkrystalle sitzen. Diese sind von tiefblauer Farbe, welche aber beim Erhitzen in oxydierender Atmosphäre in Rot übergeht.

E. Weinschenk.

Künstliche Darstellung von Agirin, von HELGE BÄCKSTRÖM. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], **16**, 130—133.)

Leucitophyr vom Perlerkopf am Laacher See wurde geschmolzen und drei Tage bei Dunkelrotglut erhalten. Es bildeten sich dabei neben Mikrolithen von Oligoklas und etwas Nephelin kleine gelbe Krystalle eines Pyroxens, welche mit dem sogenannten „Ägirin-Augit" übereinstimmen. Wurde ein Gemenge von Quarz, Eisenoxyd und Natriumkarbonat im Verhältnis $NaFeSi_2O_6$ ebenso behandelt, so entstanden kleine Nädelchen von Ägirin. *E. Weinschenk.*

Bücherschau.

Physikalisch-chemische Methoden, von Dr. J. TRAUBE, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin. 234 Seiten und 97 Abbildungen im Text. Hamburg und Leipzig, Verlag von LEOPOLD VOSS. Preis 5 Mk.

Es mag dahin gestellt bleiben, ob ein wirkliches Bedürfnis nach einem Buche dieser Richtung namentlich nach dem Erscheinen von GERH. KRÜSS *Specielle Methoden der Analyse* und OSTWALDS *Handbuch der physiko-chemischen Messungen* noch vorlag, da ja beide Werke im wesentlichen den gleichen Zweck verfolgen, wie das hier zu besprechende, und auch hinsichtlich der Abgrenzung des Stoffs mit ihm vielfach übereinstimmen, wie schon eine Vergleichung der Inhaltsverzeichnisse zeigt.

Der Verfasser unseres Buches beabsichtigt in erster Linie, dem auf organisch-chemischem Gebiete Arbeitenden eine Anleitung zur Anwendung derjenigen physikalisch-chemischen Methoden zu geben, welche in neuerer Zeit für diesen Zweig der Chemie gröſsere Bedeutung erlangt haben, und will darum die besten Methoden „bis in die kleinsten Einzelheiten so ausführlich als irgend möglich behandeln". Im Hinblick hierauf könnte die Darstellung des Stoffes mitunter noch etwas breiter und bestimmter gehalten gewünscht werden; auch lassen die zahlreichen Abbildungen, die ja das Verständnis wesentlich erleichtern, in einzelnen Fällen nicht nur hinsichtlich der Schönheit, sondern auch der Richtigkeit der Zeichnung zu wünschen übrig. So sind z. B. in Fig. 13 und namentlich Fig. 17 Röhren, die notwendig offen sein müssen, geschlossen, bezw. verschmolzen dargestellt. Dergleichen kleine Miſsstände werden bei praktischem Gebrauche des Buches am ehesten entdeckt und dann abgestellt werden können, wie ja alle derartigen, für die Praxis geschriebenen Leitfaden der Feuerprobe der Erfahrung bedürfen und durch sie gewinnen. Für das vorliegende Werk wird sich hierbei namentlich ein noch bestimmteres Eingehen auf die in der Vorrede hervorgehobene Eigenart als nützlich erweisen.

Die beigegebenen litterarischen Nachweise sind für ein weiteres Eindringen in das Gebiet sehr förderlich. *Karl Seubert.*

Bechholds Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin. Bearbeitet von A. Velde, W. Schauf, G. Pulvermacher, L. Mehler, V. Löwenthal, C. Eckstein, J. Bechhold und G. Arends. Frankfurt a. M. Verlag von H. Bechhold. 1894. Preis brosch. Mk. 14.40, geb. Mk. 16.—.

Wenn dieses Handlexikon auch nicht speziell ein anorganisches Werk ist, so sei dennoch auf das Erscheinen desselben auch an dieser Stelle hingewiesen, da dieses Buch vielleicht doch manchem Leser dieser Zeitschrift willkommen sein wird. Ich kann den Besitz dieses naturwissenschaftlichen Lexikons als angenehm und nützlich um so mehr empfehlen, als ich in den letzten Wochen bei absichtlich häufig vorgenommenen Proben durch Nachschlagen in Bechholds Handlexikon fast immer befriedigende, wenn auch nur kurze Auskunft fand. *Krüss.*

Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie. Bd. I, Abteil. III. Unter Mitwirkung von A. Arzruni-Aachen, J. W. Brühl-Heidelberg, A. Horstmann-Heidelberg, G. Krüss-München, W. Marckwald-Berlin, R. Přibram-Czernowitz, O. Schönrock-Berlin, herausgegeben von H. Landolt. Erste Hälfte. Braunschweig. Verlag von Fr. Vieweg und Sohn.

Die mit dieser Lieferung begonnene dritte Abteilung des ersten Bandes bringt in einer Reihe von Monographien die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften der Körper. Dadurch, daſs jedes Kapitel einem Spezialisten zur Bearbeitung überlassen wurde, ist eine eingehendere Bearbeitung möglich geworden, als sie ein Einzelner vermocht hätte: wünschenswert wäre aber auch gewesen, wenn der Verleger durch diese Einrichtung eine raschere Fertigstellung des sich nun schon durch eine Reihe von Jahren hinziehenden ersten Bandes erreicht hätte.

Die vorliegende Lieferung enthält: Krystallformen von A. Arzruni, Raumerfüllung von A. Horstmann, Innere Reibung von Richard Přibram. In jeder dieser Einzelabteilungen ist der Autor sichtlich bemüht gewesen, alles vorhandene Material sorgfältig zusammenzutragen und zu einem übersichtlichen Ganzen zu gestalten, so daſs dieselben ein zuverlässiges Nachschlagewerk für das betreffende Gebiet bilden. Die bei weitem am umfangreichste Abteilung über Krystallform von A. Arzruni ist auſserdem durch Nachträge vervollständigt, wobei aber das bemerkt werden muſs, daſs manche dieser Nachträge wohl noch in dem Haupttext dieser Abteilung hätten untergebracht werden können. *J. Thiele.*

Physikalische Chemie der Krystalle, von Andreás Arzruni. Braunschweig. Verlag von Fr. Vieweg und Sohn. Preis Mk. 7.50.

Das vorliegende Buch ist ein Sonderabdruck aus Graham-Otto's *Ausführlichem Lehrbuch der Chemie*, I. Bd. 3. Abteil. 1. Hälfte, deren Erscheinen soeben von Herrn Prof. Johannes Thiele besprochen ist. Das besondere Erscheinen dieses Teiles wird ohne Zweifel von mancher Seite mit Freuden begrüſst werden, denn das Studium der physikalischen Chemie der Krystalle besitzt für Chemiker, Mineralogen und Krystallographen wachsendes Interesse. *Krüss.*

Neubestimmung des Atomgewichts von Baryum.

Zweite Abhandlung.

Analyse von Baryumchlorid.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.[1]

Einleitung.

Zugleich mit der kürzlich erschienenen Untersuchung über Baryumbromid[2] wurden ähnliche Analysen von Chlorbaryum ausgeführt. Diese Versuche waren wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser weit komplicierter, als die früheren Bestimmungen; man mufste deshalb die vorliegende Abhandlung, die wohl zuerst hätte erscheinen können, notwendig hintansetzen. Auch die jetzt vorliegenden Resultate bestätigten den hohen Wert für das Atomgewicht des Baryums, 137.43, den die frühere Untersuchung über Brombaryum geliefert hatte.

Die Wage und Gewichte, sowie alle Vorsichtsmafsregeln bezüglich der Wägungen sind schon im Einzelnen beschrieben worden.[3] Die früher gemachten Bemerkungen über die Konstanz der Gewichte, sowie die mannigfachen Vergleichungen mit dem Normalgewicht von Washington gelten natürlich mit gleicher Kraft für die vorliegende Arbeit. Am Schlusse der zweijährigen Untersuchung wurden die Gewichte abermals verglichen, und es zeigte sich überraschenderweise, dafs sie in ihren relativen Werten konstant geblieben waren.

Folgende Atomgewichte für verschiedene Elemente sind bei vorliegender Untersuchung angenommen.:

Sauerstoff	= 16.000	Wasserstoff	= 1.0075
Brom	= 79.955	Silber	= 107.930
Chlor	= 35.456	Schwefel	= 32.065

[1] In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

[2] *Diese Zeitschr.* **3**, 441; **4**, 160; *Amer. Acad. Proc.* **28**, 1; **29**, 55.

[3] *Diese Zeitschr.* **3**, 445.

Eigenschaften des Baryumchlorids.

Die Eigenschaften des Chlorbaryums sind so wohlbekannt, daſs sie nur wenig weiterer Beschreibung bedürfen.[1] Die farblosen flachen Tafeln des rhombischen Systems enthalten, wie allgemein bekannt, zwei Moleküle Wasser zugleich mit dem gewöhnlichen geringen Überschuſs. Die Hälfte dieses Wassers wird bei 60—65° abgegeben,[2] und der Rest bei etwas höherer Temperatur. Alles Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur an gewöhnlicher feuchter Luft wieder aufgenommen. Nach FILHOL[3] besitzen die Krystalle das specifische Gewicht 2.66, während sie nach JOULE und PLAYFAIR,[4] SCHIFF[5] und SCHROEDER[6] ein specifisches Gewicht von etwa 3.05 besitzen. Diese groſse Abweichung ist zu bedeutend, um vernachlässigt zu werden, deshalb führte ich eine Neubestimmung aus.

Der zur Bestimmung des specifischen Gewichtes benützte Apparat war dem früher beschriebenen[7] ähnlich, auch verwandte man wieder Toluol als zu verdrängende Flüssigkeit. 5.701 g (in Luft) gepulvertes krystallisiertes Chlorbaryum verdrängten: 1.5864 g Toluol bei 24°, oder 1.8408 g Wasser von 4°. Demnach ist das gesuchte specifische Gewicht 3.097. Der Grund wenigstens für einen Teil der Abweichung läſst sich unzweifelhaft im Einschluſs wechselnder Mengen von Mutterlauge in den Krystallen finden.

Das specifische Gewicht des wasserfreien Chlorbaryums ist weit genauer bestimmt worden. Nach QUINCKE[8] ist der Wert dieser Konstanten 3.851 bei 0°, nach FAVRE und VOLSON[9] 3.844 bei 17° und nach SCHROEDER[10] 3.879 bei 4°. Obwohl ohne Zweifel das Mittel aus diesen Werten für den vorliegenden Zweck genügt haben würde, wurde eine neue Bestimmung ausgeführt, sowohl um die früheren Bestimmungen durch die vorliegende Untersuchung zu

---

[1] Siehe GRAHAM-OTTO (MICHAELIS) III, 658; ebenso WATT's *Dictionary (Muir)* I, 441, u. a.

[2] LESCOEUR, *Compt. Rend.* **104**, 1511.

[3] GRAHAM-OTTO (MICHAELIS) l. c.

[4] *Chem. Soc. Mem.* **2**, 401; **3**, 57, 199.

[5] *Lieb. Ann.* **108**, 21.

[6] *Jahresbericht* (1879) S. 31.

[7] *Diese Zeitschr.* **3**, 454.

[8] GRAHAM-OTTO (MICHAELIS) III, 659.

[9] Ebenda.

[10] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1878), S. 2131.

kontrollieren, als auch um als Grundlage für die Reduktion auf den leeren Raum zu dienen.

4.8620 g (in der Luft) Chlorbaryum, die bei 220° bis zu konstantem Gewicht getrocknet waren, nahmen bei 24° den gleichen Raum wie 1.2608 g Wasser, auf 4° reduziert, ein. Demgemäſs ist das specifische Gewicht des Chlorbaryums unter diesen Umständen = 3.856, ein Wert, welcher im Wesentlichen mit den oben angegebenen übereinstimmt.

Auch in diesem Falle, wie beim Brombaryum, ist die Frage, ob das Krystallwasser bei Rotglut völlig ausgetrieben wird, von der höchsten Wichtigkeit. Allen früheren Versuchen lag die Annahme zu Grunde, daſs dieses der Fall ist, ohne daſs man versucht hätte, die entgegengesetzte Annahme zu widerlegen. Das erste Hindernis bei sorgfältiger Untersuchung dieses Problems ist die Zersetzung des Chlorbaryums an der Luft bei hohen Temperaturen. Marignac's Angabe, daſs das Salz bei dunkler Rotglut geglüht werden kann, ohne eine Spur von Chlor zu verlieren, wurde nach Versuchen als nicht zutreffend befunden. Chlorbaryum verliert bei mäſsigem Glühen an der Luft fast ebensoviel Halogen wie das Bromid.[2] Es war deshalb zur Ermittelung des wirklichen Chlorbaryumgewichtes, sobald das Salz auf diese Weise geglüht war, stets erforderlich, die Menge an Baryumhydroxyd und Baryumkarbonat zu ermitteln, die in der Lösung des geglühten Salzes vorhanden war. Zum Auflösen verwandte man reines ausgekochtes Wasser, das nur in Platin dargestellt war; als Indikator dienten Phenolphthalein und Methylorange. Naturgemäſs würde ein Verlust von 0.00355 g Chlor einer Korrektion von + 0.00055 g für das Gewicht des Chlorbaryums entsprechen, wenn die alkalische Erde in Form des Karbonats vorliegt, von + 0.00185 g, wenn sie als Hydroxyd, oder einer Korrektion von + 0.00275 gr entsprechen, wenn die Erde in Form von Oxyd vorhanden ist. Da es einigermaſsen unsicher ist, ob die Menge, die durch Phenolphthalein bestimmt wird, im trockenen Zustande in Wirklichkeit in Form des Hydroxydes existiert, und nicht in Form des Oxydes, so wurde das Mittel aus den zwei letzten Zahlen, 0.0023 g, im folgenden angenommen. Beim Baryumbromid wurde diese Korrektion für das Hydroxyd berechnet. In jedem Falle sind die Korrektionen so sehr gering, daſs der mögliche Fehler, der bei

[5] *Lieb. Ann.* **68**, 215; **106**, 165.

[6] Schultze, *Journ. prakt. Chem.* [2] **21**, 407.

Einhaltung beider Berechnungsarten unterläuft, nur äufserst unbeträchtlich ist. Ein weiterer möglicher Fehler von etwa der gleichen Gröfse läfst sich in der Thatsache finden, dafs reines Baryumkarbonat nicht völlig ohne Einwirkung auf Phenolphthalein ist.

Um das Verhalten des Chlorbaryums bei allmählich steigender Hitze zu beobachten, wurden Proben von sehr reinem Material vermittelst einer BERZELIUS-Weingeist-Lampe auf mannigfach wechselnde Temperaturen erhitzt und schliefslich auf Rotglut gebracht. Dann wurden die Rückstände in Wasser gelöst und die alkalimetrischen Korrektionen ermittelt und in der vorher beschriebenen Weise angewandt. Im folgenden sind die experimentellen Daten angegeben.

1) 3.17 + g reines Chlorbaryum, welche (12 Stunden lang) bei 260° ± bis zu konstantem Gewicht getrocknet waren, verloren beim Erhitzen auf etwas über 300° 0.27 mg, weitere 0.18 mg beim Erhitzen auf etwa 450°, und beim Glühen bei mittlerer Rotglut noch 0.30 mg. Um das nach Auflösen des Salzes gefundene Baryumhydroxyd zu neutralisieren, waren etwa 0.4 ccm titrierter Salzsäure erforderlich. Da 1 ccm dieser Lösung 1 mg Silber entsprachen, so ist ersichtlich, dafs die Korrektion, die dem Gewicht des Chlorbaryums hinzugefügt werden mufs, 0.09 mg betrug.

2) Etwa 3 g bei 400° getrocknetes Chlorbaryum erlitten beim Erhitzen zur Rotglut keinen Gewichtsverlust. Die alkalimetrische Korrektion betrug + 0.12 mg.

3) Etwa 5.0 g bei 400° getrocknetes Chlorbaryum verloren beim Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.17 mg. Die alkalimetrische Korrektion, welche dem Gewicht des Chlorbaryums hinzuzufügen war, betrug 0.12 mg.

4) 5.46 g bei 250° getrocknetes Chlorbaryum verloren beim Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.66 mg, wovon 0.22 mg vorher durch die alkalimetrische Korrektion berechnet waren.

5) Eine Wiederholung von Versuch 4 ergab einen Verlust von 2.0 mg zwischen 250° und dunkler Rotglut, während nur 0.10 mg dieser Menge der gefundenen alkalischen Erde entsprachen.

6) Etwa 4.0 g verloren zwischen 300° und dunkler Rotglut 1.20 mg, wobei die alkalimetrische Korrektion nur 0.06 mg betrug.

7) 2.61 g bei 300° getrocknetes Chlorbaryum verloren nach dem Glühen bis zu heller Rotglut in einem Stickstoffstrom 0.40 mg. 0.15 mg dieses Verlustes waren durch das Eintreten von Sauerstoff für Chlor hervorgerufen.

8) 6.37 g Chlorbaryum, das bei 200° getrocknet war, verloren nach dem Erhitzen auf 300° 1.75 mg Wasser, und weitere 1.30 mg nach teilweisem Schmelzen bei heller Rotglut in einem Stickstoffstrom. Die alkalimetrische Korrektion betrug + 0.74 mg.[1]

9) 3.6 g bei 300° getrocknetes Chlorbaryum verloren nach dem Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.32 mg, wovon nur 0.04 mg von einem Verlust an Chlor herrührten.

---

[1] Siehe Seite 112 dieser Abhandlung.

10) 3.11 g Chlorbaryum, welches durch Trocknen von grofsen klaren Krystallen bei 160° dargestellt war, verloren beim Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.70 mg. Die alkalimetrische Korrektion betrug 0.29 mg.

11) 2.65 g auf dunkle Rotglut erhitztes Salz verloren nach weiterem Erhitzen auf helle Rotglut 0.17 mg. Die alkalimetrische Korrektion betrug +0.25 mg.

12) 1.5 g auf 200° erhitztes Salz verloren 1.0 mg beim Schmelzen in trockenem, reinem Salzsäurestrom. In der konzentrirten Lösung des Rückstandes fand man keine Spur von Alkali oder Säure, indes machte der Zusatz von 0.10 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure die neutrale Lösung merklich sauer gegen Methylorange.

13) 5.36 g bei dunkler Rotglut getrocknetes Salz verloren beim Schmelzen in Chlorwasserstoff bei heller Rotglut nicht an Gewicht. Der Rückstand war völlig neutral.

14) 3.92 g bei dunkler Rotglut getrocknetes Salz verloren beim Schmelzen in Chlorwasserstoff 0.13 mg. Die Hitze war so grofs, dafs der Tiegel angegriffen wurde.

15) 4.28 g Chlorbaryum, das bei dunkler Rotglut getrocknet war, nahm beim teilweisen Schmelzen in Chlorwasserstoff um 0.23 mg zu. Diese Probe, wie auch die vorherige, war absolut neutral.

In folgender Tabelle sind alle Daten auf eine gemeinsame Grundlage reduziert:

Einwirkung von Hitze auf Baryumchlorid.

No. des Versuchs	Etwa 200°	Etwa 250°	Etwa 300°	Etwa 400°	Dunkle Rotglut	Helle Rotglut	In HCl geschmolzen
	%	%	%	%	%	%	%
1		+0.021	+0.012	+0.006	−0.003		
2				−0.004	−0.004		
3				+0.001	−0.002		
4		+0.009			−0.004		
5		+0.038			−0.002		
6			+0.029		−0.002		
7			+0.014			−0.006	
8	+0.036		+0.009			−0.011	
9			+0.008		−0.001		
10	+0.013				−0.009		
11					−0.003	−0.010	
12	+0.066						0.000
13					0.000		0.000
14					+0.003		0.000
15					−0.005		0.000
Mittel	+0.038	+0.023	+0.014	+0.001	−0.003	−0.009	0.000

Das wirkliche Gewicht des Chlorbaryums wurde stets unter Hinzufügen der alkalimetrischen Korrektion zu dem zuletzt gefundenen Gewicht berechnet, hiernach das prozentische Plus und Minus im Gewicht für jede Temperatur ermittelt und an entsprechender Stelle in der Tabelle eingefügt.

Die Schwankungen in den bei niederen Temperaturen zurückgehaltenen Wassermengen sind wahrscheinlich zumeist durch den wechselnden hygroskopischen Zustand der Atmosphäre während der Zeit des Trocknens, sowie ferner durch Ungenauigkeiten in den verzeichneten Temperaturen verursacht.

Notwendigerweise sind folgende drei Gesichtspunkte für die Bestimmung des wahren Chlorbaryumgewichtes, das die Grundlage für obige Tabelle liefert, als mafsgebend zu betrachten: Man kann erstens ausgehen vom Gewicht des bei dunkler Rotglut geglühten Salzes plus der alkalimetrischen Korrektion (Versuch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 und 10), zweitens vom Gewicht des bei heller Rotglut geglühten Salzes plus der gleichen Korrektion (Versuch 7, 8 und 11) und drittens vom Gewicht des in Chlorwasserstoff geschmolzenen Salzes ohne jegliche Korrektion (Versuch 12, 13, 14 und 15). Eine Vergleichung der Resultate von Versuch 11, 13 und 15 mit allen früheren Versuchen genügt, um zu zeigen, dafs die drei Grundlagen nahezu, wenn nicht ganz identisch sind; mit anderen Worten, dafs Chlorbaryum, das bei dunkler Rotglut, oder sogar bei 400° getrocknet war, beim Erhitzen nahezu auf 900° keine wesentliche Menge an Wasser verliert. Nichtsdestoweniger scheint das sogenannte wasserfreie Salz unter 400° — und das ist etwa der Punkt, bei dem das Salz Anzeichen partieller Zersetzung zu zeigen beginnt — sehr merkliche Mengen an Wasser zurückzuhalten.

Die Schlufsfolgerung bezüglich der Verjagung des Wassers aus dem Baryumchlorid ist so bedeutsam, dafs es wünschenswert erschien, sie noch in anderer Weise zu beweisen. Demgemäfs führte man zwei Bestimmungen des Krystallwassers an vollkommen homogenem gepulvertem reinem Chlorbaryum nach zwei verschiedenen Methoden aus.

16) Bei der ersten Analyse wurden 3.10784 g (im leeren Raum) der pulverisierten Krystalle bei mittlerer Rotglut vermittelst einer Weingeistlampe bis zum konstanten Gewicht von 2.64851 g (im leeren Raum) getrocknet und im Vakuum über Phosphorsäure-Anhydrid erkalten gelassen. Die Lösung dieses Salzes erforderte 1.00 ccm Salzsäure (von welcher 1 ccm 1 mg Silber entsprach), um sie gegen Phenolphthalein neutral zu machen, und 0.85 ccm mehr, um den Neutralisationspunkt bezüglich Methylorange zu erreichen. Daraus er-

iebt sich die alkalimetrische Korrektion = 0.00025 g und nach Hinzufügung iieses Gewichtes zu dem beobachteten Gewicht des getrockneten Salzes findet nan als wirklichen Prozentgehalt an Wasser, das in den ursprünglichen Krystallen vorhanden ist: 14.7717 %.

17. Ferner wurden 5.02356 g (im leeren Raum) der gleichen Probe in inem Platintiegel bei etwa 400° vermittelst einer Weingeistlampe getrocknet ıd danach in einem doppelten Tiegel in einem Strom von reinem, trockenem hlorwasserstoffgas geschmolzen. Das konstante Entweichen von Chlorwasseroff war genügend, um einer Absorption von Schwefelsäure aus den Verbrenngsprodukten des Leuchtgases vorzubeugen, und somit war es möglich, diese eizquelle zu benutzen. In der That ist die höchste Temperatur, die man mit lfe eines starken Bunsenbrenners erreichen kann, erforderlich, um das Salz schmelzen. Nach dem Schmelzen wog das Salz 4.28148 g (im leeren Raum), tte also 14.7720 % verloren.

Diese Resultate (14.7717 und 14.7720) stimmen innerhalb der ·enzen der wahrscheinlichen Versuchsfehler mit einander überein; hat sich demgemäſs eine sehr befriedigende Bestätigung für die ihere Schluſsfolgerung ergeben. Somit ist auch das Baryumchlorid ıe genügend definierbare Verbindung, um eine sehr befriedigende ·undlage für die Bestimmung des Baryumatomgewichts abzugeben.

Die übrigen Eigenschaften des Salzes — seine Löslichkeit in asser und Unlöslichkeit in Alkohol, das specifische Gewicht seiner isung und derart mehr — sind von Gay-Lussac, Gerlach, Karsten, ›pp, Mulder und manchen anderen studiert worden, weshalb eitere Bemerkungen darüber unnötig sind.

Darstellung des Materials.

Baryumchlorid. — Die leichte Krystallisationsfähigkeit des ılorbaryums durch Zusatz von Alkohol zu einer koncentrierten isserigen Lösung des Salzes ergiebt eine wunderbare Methode zur ırstellung von reinem Baryumchlorid. Diese Krystallisations-ethode wurde bei der Darstellung des reinen Salzes, das bei den rläufigen Versuchen zur Verwendung kam, ausgiebig benutzt; doch es unnötig, bei den Einzelheiten der Darstellung länger zu ver-eilen. Die spektroskopische Prüfung der Reinheit des Salzes ist hon ausführlich beschrieben worden.[1] Die reinsten Proben Chlor-ryum, die in den Endversuchen benutzt wurden, waren nach drei ethoden dargestellt. Nach der ersten wurde, nachdem das Salz ·ei- oder dreimal aus Wasser umkrystallisiert war, dasselbe fünfmal cheinander durch Zusatz starker reiner Salzsäure zu seiner kon-

[1] *Diese Zeitschr.* 3, 447.

zentrierten wässerigen Lösung gefällt. Jedesmal wurde die Mutterlauge völlig abgegossen und die Krystalle sorgfältig getrocknet. Der letzte Niederschlag wurde dann in Wasser gelöst und zweimal nacheinander vermittelst reinsten Alkohols wieder gefällt. Diese und die folgenden Operationen wurden in Platingefäfsen durchgeführt. Ein Teil des so dargestellten Salzes (Ia) wurde für die Analysen 22, 25, 31 und 32 benutzt. Der Rest des krystallinischen Pulvers wurde viermal mit reinem Alkohol an der Saugpumpe ausgewaschen, getrocknet, geglüht und in einem grofsen Platintiegel geschmolzen. Der durchscheinende Kuchen des wasserfreien Chlorbaryums wurde in reinstem Wasser aufgelöst und die Lösung stehen gelassen, bis sie neutral geworden war. Nach dem Abfiltrieren vom Baryumkarbonat, welches einen schwach bräunlichen Schimmer besafs infolge der Anwesenheit von Verunreinigungen, die während des Schmelzens aus dem Platin entnommen waren, wurde das Chlorbaryum zwei weitere Male mit Alkohol gefällt. Die letzten Krystalle wurden in reinstem, kochendem Wasser gelöst, durch Erkalten umkrystallisiert und endlich einmal mit kaltem Wasser gewaschen. Das so dargestellte sehr reine Salz wurde für Analyse 20, 21, 33 und 35 benutzt (Probe Ic). Die letzte Mutterlauge wurde durch Zusatz von reinem Alkohol vom gröfsten Teil ihres Salzgehalts befreit; und die sehr geringe Menge des in Lösung verbleibenden Salzes wurde durch Verdampfen des grofsen Volums der alkoholischen Lösung wiedergewonnen und analysiert (Probe Ib, Analyse 34).

Die zweite Hauptmenge Chlorbaryum wurde in anderer Weise behandelt. Eine grofse Menge des reinen Salzes des Handels („purissimum") wurde in Wasser gelöst und dann auf dem Wasserbade mit überschüssiger reiner Salzsäure bis nahezu zur Trockne verdampft, um die Thioschwefelsäure, welche gewöhnlich gegenwärtig ist, zu zersetzen. Die heifse verdünnte Lösung des Rückstandes wurde mit überschüssigem Schwefelwasserstoff behandelt, und das Ganze im Dunklen lange Zeit in einer dicht verschlossenen starken Flasche stehen gelassen. Die klare überstehende Flüssigkeit wurde von der Spur Niederschlag abgehebert und mit Baryumhydroxyd, das sechsmal umkrystallisiert war,[1] alkalisch gemacht. Nach geeigneter Zeit wurde die klare Flüssigkeit abermals dekantiert und von den in der alkalischen Lösung unlöslichen Sulfiden abfiltriert; aus dem Filtrat vertrieb man allen Schwefel durch Kochen mit Salz-

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 457, 459.

säure. Die resultierende Lösung war natürlich frei von den Schwermetallen, doch enthielt sie merkliche Spuren von Calcium, Strontium, Natrium, Kalium, und vielleicht auch Magnesium. Nach zwei einander folgenden Umkrystallisationen aus Wasser fand man, dafs das Salz nur noch sehr geringe Mengen dieser Metalle enthielt, und nach zwei Fällungen mit Alkohol war das Spektroskop nicht mehr imstande, irgend eine Verunreinigung darin nachzuweisen, aufser einer Spur des stets vorhandenen Natriums, auch bei sehr sorgfältiger Untersuchung. Die so erhaltenen 200 g reines Salz wurden dann in kleinen Portionen bei dunkler Rotglut geglüht. Der Rückstand wurde in einer Platinschale aufgelöst und umkrystallisiert, und die Krystalle in reinem Wasser gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und wiederum zur Krystallisation gebracht. Ein Teil des so dargestellten Salzes (Probe IIa) wurde für die Analysen 19, 26, 30 und 36 benutzt, während man den Rest abermals in Platin glühte und nach dem Filtrieren und sehr schwachem Ansäuern mit Salzsäure wiederum weimal umkrystallisierte. Die letzte Mutterlauge wurde in Platin ur Trockne verdampft und lieferte die Substanz für Analyse 23, 7 und 37 (IIb). Die reinsten Krystalle wurden auf dem Wasserade teilweise getrocknet, im Achatmörser gepulvert und bis zur ewichtskonstanz dem Einflufs einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt. iese Krystalle (Probe IIc) dienten für Analyse 28, 29, 38, 39, 40 nd 41. Ein im wesentlichen ähnliches Präparat, das nur etwas ehr Wasser eingeschlossen enthielt, wurde für Analyse 42 und 43 erwendet.

Eine dritte Probe Chlorbaryum wurde aus einem Teil des Karonats, das für die Darstellung des Baryumbromids angewandt urde, und Salzsäure, welche zweimal in Platin destilliert worden ar, dargestellt. Dasselbe wurde in der gewöhnlichen Art gereinigt nd diente für Analyse 24.

Alle diese Präparate lieferten jeden Beweis für ihre Reinheit. ach sorgfältigster fraktionierter Abscheidung des gröfsten Teils des aryums konnte vermittelst des Spektroskops auch in bedeutenden engen keine Spur von Calcium oder Strontium aufgefunden werden. ie sichtbare Spur von Natrium schlich sich unzweifelhaft während er fraktionierten Behandlungsweise ein, die man zur Darstellung er Proben für die spektroskopische Untersuchung anwandte, denn s Salz selbst vor dem Fraktionieren zeigte nicht mehr Natrium s die umgebende Luft. Man gab sich Mühe, das Salz durch

wiederholtes Glühen und Auflösen unter Benutzung von Platingefäfsen völlig von Kieselsäure zu befreien; doch kann man keinen Beweis dafür liefern, dafs es nicht ein oder zwei Teile dieser Verunreinigung in 100000 Teilen enthielt. Die quantitative Vergleichung dieser Präparate, die weiterhin angestellt wurde, lieferte den zwingenden Beweis für ihre Ähnlichkeit in jeder Beziehung. Wenn man die Resultate auf die Grundlage von 100.000 Teilen Chlorsilber bezieht und sie nach der angewandten Probe Chlorbaryum ordnet, so erhält man die folgenden Mittelwerte:[1]

				Teile Chlorbaryum, entsprechend 100.000 Teilen Chlorsilber:
Präparat	Ia,	Versuch	22, 25	72.649
„	Ic,	„	20, 21, 35	72.651
„	IIa,	„	26, 36	72.668
„	IIb,	„	23, 27, 37	72.650
„	IIc,	„	28, 29, 38, 39, 40, 41, 42, 43	72.657
„	III,	„	24	72.650
			Gesamtmittel	72.654

Es mag bemerkt werden, dafs die reinste Probe (Präparat IIc) ein mittleres Resultat ergab, welches dem Mittelwert aus allen Proben sehr nahe liegt.

Silber. — Eine Reihe verschiedener Präparate dieses Elementes, welches als eine der Grundlagen für die Berechnung diente, wurden im Laufe der Arbeit benutzt. Für die Endversuche wurde reines Chlorsilber, das aus früheren Arbeiten zurückblieb, mit reiner Natronlauge und Invertzucker reduziert, nachdem man den Invertzucker zunächst durch Erhitzen einer starken Lösung des reinst erhältlichen Rohrzuckers mit wenig Salzsäure auf 100° dargestellt hatte. Nach sehr gründlichem Auswaschen wurde das Metall, das aus dieser Reduktion resultierte, auf harter Holzkohle in der Flamme einer gewöhnlichen Gebläselampe geschmolzen und in zwei Teile geteilt.

Die Hälfte dieses Silbers wurde auf einmal durch Elektrolyse nach der in einer früheren Abhandlung beschriebenen Methode[2] gereinigt und bei den Analysen 30, 31, 32, 35, 36 und 37 benutzt. Die andere Hälfte wurde in reinster Salpetersäure gelöst und aber-

[1] Aus diesen Bestimmungen sind alle diejenigen, welche nach Stas' erster und zweiter Methode ausgeführt sind, ausgelassen, da diese Methoden sich als unbefriedigend erwiesen. Deshalb ist in der Tabelle Präparat Ib nicht aufgeführt. Das hohe Resultat von Probe IIa (Versuch 26 und 36 sind Teile derselben Analyse) rührte von einem geringen experimentellen Fehler her.

[2] *Diese Zeitschr.* 3, 463.

mals mit Salzsäure gefällt; danach wurde das Chlorsilber mit Königswasser digeriert, sehr gründlich mit Wasser ausgewaschen und abermals zu Metall reduziert. Dieses letzte Produkt wurde auf Zuckerkohle zu grofsen Kugeln geschmolzen und wie vorher durch Elektrolyse gereinigt. Der Strom von sieben oder acht Meidinger Zellen ist für diesen Zweck stark genug. Dieses doppelt gereinigte Silber wurde bei Versuch 33, 34, 38, 39, 40, 41 und 43 benutzt.

Das in Versuch 42 benutzte Silber war zuerst von Herrn H. F. Brown nach der Cupro-Ammoniumsulfit-Methode von Stas[1] dargestellt worden. Obwohl die so dargestellte Substanz äufserlich jeden Anschein vollkommener Reinheit erweckte, wurde sie abermals gereinigt, und zwar dieses Mal vermittelst der elektrolytischen Methode, die auch bei den vorhergehenden Proben angewandt war.

Die drei Proben der so durch Elektrolyse erhaltenen schönen Silberkrystalle enthielten natürlich eine geringe Menge eingeschlossener Mutterlauge, welche man am besten durch Schmelzen verjagt. Während dieser Operation beobachtete ich mancherlei Vorsichtsmafsregeln, um der Absorption von Verunreinigungen vorzubeugen.

Bei den ersten Versuchen wurde reine harte Holzkohle zur Unterlage für das Metall während des Schmelzens in der Flamme der gewöhnlichen Gebläselampe verwandt (Versuche 30, 31 und 32). Später benutzte man einen Tiegel von Zuckerkohle als Ersatz für die Holzkohle. Solche Tiegel lassen sich leicht durch Mischen von fein gepulverter reiner Zuckerkohle mit etwa einem Drittel ihres Gewichtes reinen gepulverten Zucker und Glühen in verschlossenen Formen darstellen. Das bei den Analysen 35, 36, 38, 42 und 43 benutzte Silber war in dieser Weise geschmolzen.

Da man eine mögliche Absorption von Schwefel aus dem Leuchtgase befürchtete, wurde auf den Zuckerkohletiegeln eine Reihe von Silberkugeln geschmolzen unter Benutzung einer Gebläselampe, in welcher allein reiner Alkohol, der auf dem Wasserbade destilliert war, verbrannt wurde. Ein solches Silber kam bei Versuch 33, 34, 37, 39 und 40 in Anwendung. Alle diese Silberproben sind mit Sorgfalt im Centrum einer starken Reduktionsflamme abgekühlt worden, um der Absorption von Sauerstoff vorzubeugen; und natürlich wurde jede Kugel, die eine Spur einer solchen Absorption zeigte, beseitigt. Dafs nach solcher Behandlungsweise kein

[1] *Untersuchungen etc.* (Aronstein) 34 und 113.

Sauerstoff festgehalten wird, ist schon bewiesen worden;[1] indes, um diese Gewifsheit doppelt sicher zu stellen, wurden $3^1/_2$ g der reinsten Krystalle in ein aus Zuckerkohle gefertigtes Schiffchen gelegt, das in einem starken Porzellanrohr eingeschlossen war, und im Vakuum geschmolzen (Versuch 41).

Die aus diesen verschiedenen Silberproben gewonnenen Resultate lassen sich schon hier anführen, obwohl die Einzelheiten erst am Schlufs der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt werden sollen. Die erste Silberprobe, die auf Holzkohle geschmolzen war, wurde bei Versuchen benutzt, welche durch andere wesentliche Fehler übel beeinflufst waren, so dafs die Resultate derselben nicht angegeben zu werden brauchen. Die im Folgenden mitgeteilten Zahlen stellen die Silbermengen dar, die genau erforderlich sind, um 100.000 Teile Chlorbaryum zu fällen.[2]

1) Erste Probe:	Zuckerkohle,	Leuchtgas	. . . . .	103.600
2) „ „	„	Alkohol	. . . . . .	103.604
3) Zweite „	„	Leuchtgas	. . . . .	103.600
4) „ „	„	Alkohol	. . . . . .	103.599
5) „ „	„	im Vacuum geschmolzen		103.599
6) Dritte „	„	Leuchtgas	. . . . .	103.600
			Mittel	103.600

Von diesen Zahlen repräsentieren 2, 5 und 6 Einzelresultate, während die anderen Zahlen Mittelwerte darstellen. Da in den einzelnen Fällen eine Reihe von Chlorbaryumproben und eine Anzahl verschiedener Vergleichungsmethoden in Anwendung kamen, so sind die Mittelwerte, welche die Abweichungen bis zu gewissem Grade eliminieren, vertrauenswürdiger als die Einzelresultate. Es ist ersichtlich, dafs die verschiedenen Silberarten einander so nahezu gleich waren, als es die Genauigkeit unserer gegenwärtigen Prozesse erfordert.

Die Untersuchung des Silbers schlofs mit einer direkten Bestimmung der Schwefelmenge ab, die in einer Probe vorhanden war, welche absichtlich unter Bedingungen, die für die Rückhaltung dieser Verunreinigung so günstig wie möglich waren, dargestellt war. 12 g Silber, welche nach der Sulfitmethode dargestellt und dreimal hintereinander lange Zeit hindurch in der Flamme einer gewöhnlichen Gebläselampe geschmolzen waren, löste ich auf und fällte sie durch

[1] *Amer. Acad. Proc.* 25, 198.

[2] Die nach STAS' zweiter, unten beschriebener Methode erhaltenen Resultate sind in dieser Reihe ausgelassen.

ktrolyse aus einer Lösung von Silbernitrat, die eben aus diesem ıer dargestellt war. Der rückständige Elektrolyt, der allen wefel enthalten mufste, wurde bedeutend verdünnt, durch Zusatz Salzsäure vom Silber befreit und auf dem Wasserbade verıpft, um ihn von Salpetersäure zu befreien. Diese Lösung lieferte mg Baryumsulfat, entsprechend 0.2 mg Schwefel. Demgemäfs t unter diesen Bedingungen das Silber nur $\frac{1}{60\,000}$ seines Gehtes an Schwefel zurück; und man ist berechtigt zum Schlusse, ; nach der gewöhnlichen Methode, wobei das Silber nur einer igen kurzen Schmelzung unterzogen wird, nicht mehr als $\frac{1}{200\,000}$ ıes Gewichtes absorbiert werden wird. Dieses Resultat ist vollımen in Übereinstimmung mit den schon beschriebenen quantiven und qualitativen Ergebnissen; es zeigt, dafs einmal in ıchtgas geschmolzenes Silber ohne merklichen Fehler für alle 'öhnlichen Arbeiten benutzt werden kann.

Die Darstellung von reinem Wasser, Alkohol, Schwefel- und petersäure und aller übrigen unentbehrlichen Materialien ist in ıeren Abhandlungen besprochen worden.[1]

Normallösungen. — Die Bereitung einiger Normallösungen, während dieser Untersuchung oft benutzt wurden, sei kurz berieben. Zunächst wurde genau 1 g Silber in geringem Überufs von Salpetersäure gelöst, und zwar unter den gewöhnlichen sichtsmafsregeln,[2] und auf einen Liter verdünnt. Dann wurde ıe Salzsäure von entsprechender Stärke durch Einstellung auf ıes Natriumkarbonat bereitet, und durch Vergleichung mit der ıerlösung kontrolliert. Diese letztere Vergleichung läfst sich nicht ht ausführen, denn das Chlorsilber scheidet sich nur langsam einer so verdünnten Lösung ab. Es erwies sich als am geeigsten, einen geringen Überschufs an Silber hinzuzufügen, zu ermen, schütteln, und die Lösung zu filtrieren, und den Überschufs Filtrat zu ermitteln, vermittelst einer entsprechenden Lösung von ›danammonium nach der Methode von VOLHARD. SANGER[3] hat gestellt, dafs die Löslichkeit des Chlorsilbers die Genauigkeit ıer Methode wesentlich beeinträchtigt, wenn das Chlorsilber vor ıatz des Sulfocyansalzes nicht abfiltriert wird. Unabhängig hiervon

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 155; 3, 463.
[2] *Amer. Acad. Proc.* 25, 198; 28, 24. *Diese Zeitschr.* 3, 464.
[3] *Amer. Acad. Proc.* 26, 34.

wurde im hiesigen Laboratorium die gleiche Beobachtung gemacht. Es ist zu hoffen, dafs Professor WINKLER bei seinen interessanten Analysen von Kobalt- und Nickelchlorid diese Vorsichtsmafsregel beobachtet hat; wenn nicht, so sind die gefundenen Atomgewichte wahrscheinlich zu hoch.[1]

Die drei einander äquivalenten Lösungen von Silbernitrat, Salzsäure und Rhodanammonium entsprechen je genau 1 mg Silber für jeden Kubikcentimeter. Diese Lösungen kommen in Betracht, wo immer im Folgenden eine Normallösung erwähnt wird.

Es ist überflüssig zu erwähnen, dafs die Mefsapparate alle mit grofser Sorgfalt kalibriert waren; aufserdem wurden für die Endversuche die Lösungen in kleinen Flaschen gewogen, welche mit dicht schliefsenden graduierten Pipetten versehen waren, sowie auch gemessen. Diese letztere Vorsichtsmafsregel war indes kaum nötig. Natürlich sind die gewöhnlichen Methoden der volumetrischen Analyse zur Bestimmung von Atomgewichten nicht verwendbar; jedoch wenn der gröfste Teil eines Reagens abgewogen worden ist, so können die letzten wenigen Milligramme durch Mafsanalyse einer sehr verdünnten Lösung mit der gleichen Genauigkeit hinzugefügt werden, wie sie auf der Wage erreichbar ist.[2]

Verhältnis von Chlorbaryum zu Baryumsulfat.

Es ist bekannt, dafs ein solches Verhältnis, wie das von Chlorbaryum zu Baryumsulfat im besten Falle nur eine sehr schlechte Grundlage für die Bestimmung des Atomgewichts des Baryums abgeben kann.[3] Ein experimenteller Fehler während des Prozesses wird notwendigerweise mehrere Male vergröfsert, wenn er auf die gesuchte Konstante bezogen wird. Nichtsdestoweniger hielt ich es, da fünf hervorragende Chemiker sich dieser Methode bedient haben, für zweckentsprechend, auch diese Methode heranzuziehen, um womöglich die Ursache für die grofsen Abweichungen der hiernach gewonnenen Resultate ausfindig zu machen.

Die Untersuchung über dieses Verhältnis nahm mehrere Monate in Anspruch, doch der Bericht darüber soll kurz gefafst sein. Die Hauptfehlerquelle lag in dem bestimmten Einschlufs von Chlorbaryum

---

[1] *Diese Zeitschr.* 4, 10.

[2] Unter anderen Thatsachen scheint G. HINRICHS vom College of Pharmacy, St. Louis, auch diese Thatsache mifsverstanden zu haben (*Chem News* 68, 171).

[3] OSTWALD, *Allgemeine Chemie* 1, 23. *Diese Zeitschr.* 3, 450.

durch Baryumsulfat, eine Thatsache, die schon in früheren Abhandlungen[1] erörtert wurde. Diese Fehlerquelle liefs sich niemals völlig vermeiden, obwohl ich fand, dafs durch wiederholtes Behandeln des Baryumsulfats mit Schwefelsäure alles Chlor bis auf wenige Zehntel Milligramm entfernt wurde. Ob nun das Chlorbaryum in Form einer sogenannten „festen Lösung", wie Professor SCHNEIDER in einer kürzlich erschienenen Abhandlung mit Beziehung auf den Einschlufs von Ferrisulfat durch Baryumsulfat[2] vermutet, eingeschlossen wird oder nicht, jedenfalls bleibt die Thatsache bestehen, dafs eine merkliche Menge Chlorbaryum sehr fest zurückgehalten wird. Möglicherweise kann nur vollkommene Lösung allen Baryumsulfats in Schwefelsäure alles Chlor austreiben; und eine solche Behandlungsweise würde geeignet sein, ebenso grofse Fehler einzuschleppen, wie der, den sie vermeiden würde.

Aufser diesem Einschlufs von Chlorbaryum, welcher das Atomgewicht des Baryums erhöhen würde, kann ein anderer Umstand, die Löslichkeit von Baryumsulfat in Wasser, in der gleichen Richtung wirken. Diese zweite Fehlerquelle wurde in vorliegender Arbeit ganz ausgeschieden. Noch eine dritte Fehlerquelle mit entgegengesetzter Tendenz ist vorhanden; nämlich die Hartnäckigkeit, mit welcher Baryumsulfat die letzten Spuren der überschüssigen Schwefelsäure und Wasser, welche zu seiner Fällung verwendet waren, zurückhält. Es mufs darauf hingewiesen werden, dafs das Zurückhalten von 0.2 mg jeder dieser Substanzen numerisch der Zurückhaltung von nahezu 2 mg Chlorbaryum das Gleichgewicht hält.

Es wurden zwei Reihen von Bestimmungen ausgeführt, die eine durch direkten Zusatz von reiner Schwefelsäure in einem Platintiegel zu einer koncentrierten Lösung von reinem Chlorbaryum, die andere durch Fällung in verdünnter Lösung nach der gewöhnlichen Weise. Im letzteren Falle wurde das Baryumsulfat in den Filtraten, dessen Gewicht gewöhnlich etwa $1^1/_2$ mg betrug, durch Eindampfen in grofsen Platinschalen bestimmt. In beiden Reihen wurde jede Probe Baryumsulfat natürlich mit einzelnen Tropfen reiner Schwefelsäure nacheinander bei dunkler Rotglut erhitzt, bis das Gewicht konstant wurde. Acht Versuche, welche nicht mit experimentellen Fehlern behaftet waren, sind im Notizbuch vermerkt. Die beiden Reihen ergaben das gleiche Resultat, indem 100 Teile Chlorbaryum

---

[1] *Amer. Acad. Proc.* **26**, 258.

[2] *Zeitschr. physik. Chem.* (1892) **10**, 425.

112.073 Teile Baryumsulfat lieferten. Das höchste Resultat war 112.087 und das niedrigste 112.060. BERZELIUS fand 112.175, TURNER 112.19, THOMSON etwa 112.15, STRUVE 112.094 und MARIGNAC 112.011.

Infolge der oben angeführten chemischen Fehler besitzen diese Resultate keinen wirklichen Wert. Aus diesem Grunde sind die Einzeldaten ausgelassen. Die Unsicherheit des Resultats 112.073 beträgt wahrscheinlich eine Einheit in der zweiten Dezimale; deshalb kann das daraus abgeleitete Atomgewicht des Baryums 137.43 keine höhere Genauigkeit besitzen als bis auf etwa 0.2. Die verschiedenen Fehler haben das Bestreben, einander aufzuheben, so dafs das Resultat zufällig dem wirklichen Wert nahe kommt.

Die Löslichkeit von Silberchlorid.

Da das soeben besprochene Verhältnis keine befriedigenden Resultate erhalten läfst, so nimmt die sorgfältige Untersuchung der Verhältnisse von Silber und Chlorsilber zu Baryumchlorid eine um so gröfsere Bedeutung in Anspruch.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers ist die ernstlichste Schwierigkeit, welche bei dieser Untersuchung zu überwinden ist. GAY-LUSSAC wufste, dafs die filtrierte Flüssigkeit, welche nach dem Mischen äquivalenter Mengen von Lösungen von Silbernitrat und eines Chlorides zurückbleibt, stets mit einem Überschufs jedes Reagens einen Niederschlag liefert, ein Beweis, dafs etwas Chlorsilber in Lösung verbleiben mufste. Im Jahre 1857 erkannte MULDER [1] abermals sehr deutlich die gleiche Thatsache und legte mit Hilfe einer grofsen Anzahl detaillierter Versuche klar, welchen Einflufs gerade diese Thatsache auf die Titration des Silbers nach GAY-LUSSACS Methode ausübt.

MULDER schrieb irrtümlicherweise die Löslichkeit des Chlorsilbers der Gegenwart des Alkalinitrates zu, das bei der Umsetzung entsteht, denn er glaubte, dafs der käsige Niederschlag in reinem Wasser oder in Wasser, das mit einer geeigneten Menge Salpetersäure angesäuert war, völlig unlöslich war. Sechs oder acht Jahre später erkannte STAS, [2] ohne von MULDERS Arbeit Kenntnis zu haben,

[1] MULDER, *Essayeer-Methode van het Zilver*, Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, 1 Deel, 1 Stuk, 1857. Übersetzt von GRIMM, *Die Silberprobiermethode*, Leipzig 1859.

[2] *Untersuchungen etc.*, übersetzt von ARONSTEIN (Leipzig 1867), S. 46, 56, 59 und 295.

abermals klar die Schwierigkeit, verfiel jedoch in ihrer Auslegung in wesentliche Irrtümer. Vor 1872 indes, wo seine hervorragenden Untersuchungen über die „chemische Statik“ von Silberchlorid und -bromid zu erscheinen begannen,[1] war er mit MULDERS Arbeit vertraut geworden und hatte manche Anschauungspunkte von MULDER angenommen.

In diesen letzteren Untersuchungen fand STAS, daſs frisch gefälltes voluminöses Chlorsilber bis zu ganz bedeutendem Grade (über 10 mg im Liter) im reinsten Wasser löslich war, und daſs Salpetersäure oder die Alkalinitrate keinen merklichen Einfluſs auf die Löslichkeit ausübten. Vom pulverartigen Niederschlag, den man durch fortgesetztes Schütteln erhält, fand er, daſs er weit weniger löslich war, indem nur 0.7 mg von einem Liter reinen Wassers gelöst wurden. Salpetersäure steigert diese letztere Menge in merklichem Grade, wobei die Erhöhung nahezu proportional der Menge der vorhandenen Säure ist.

MULDER wuſste wohl, daſs es möglich war, sowohl Silber wie Chlor durch Zusatz einer genügenden Menge des anderen Reagens vollständig zu fällen, nahm aber irrtümlicherweise an, daſs die dazu erforderliche Menge des Reagens ein direktes Maſs für die Löslichkeit des Chlorsilbers abgab. Dieser Irrtum entstand wahrscheinlich aus einer theoretischen Erörterung von sehr zweifelhaftem Wert; ihre Wirkung bestand darin, MULDERS Schätzung der Löslichkeit ziemlich übertrieben zu machen. STAS erkannte zum ersten Male die Thatsache, daſs weit mehr Silber erforderlich ist, um das Chlor in Lösung als Chlorsilber zu fällen, als hinreicht, sich direkt damit zu verbinden. Eine sehr mühsame Versuchsreihe führte ihn zu der Schluſsfolgerung, daſs für jedes Molekül gelöstes Chlorsilber gerade drei Moleküle Silbernitrat oder eines Chlorides erforderlich waren, um die Fällung zu vervollständigen. Im Jahre 1881 lenkte auch Professor COOKE die Aufmerksamkeit auf einige dieser Thatsachen.[2]

Während der vorliegenden Untersuchung ist auf diesen Gegenstand viel Zeit verwendet worden, denn seine Bedeutung für die Analyse von Baryumchlorid lag klar. Die Versuche waren im Wesentlichen eine Wiederholung derjenigen von STAS mit gelegentlichen Änderungen, wie sie sich für den vorliegenden Fall gerade ergaben. Da MULDER und STAS mit dem alten Glauben an die

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.* [4] 25, 22 und [5] 3, 145 und 289.

[2] *Amer. Acad. Proc.* 17, 7.

Bedeutungslosigkeit des Lichteinflusses auf die Halogenverbindungen des Silbers völlig aufgeräumt haben, wurde die gröfste Sorgfalt zum Schutz der Niederschläge gegen zerstreutes Licht angewandt. Das Arbeiten mit denselben wurde vollkommen in einem dunklen Zimmer durchgeführt, das vermittelst Leuchtgas, das durch dickes orange Glas schien, erleuchtet war; und sogar hier waren die Flaschen stets mit zwei oder drei Lagen schwarzen Zeuges bedeckt, wenn sie sich selbst überlassen blieben.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Chlorsilber wurden zahlreiche Versuche angestellt, und zwar zunächst durch kolorimetrische und „opalimetrische“ Methoden. Die Färbung, welche Schwefelwasserstoff hervorrief, und die Opalescenz, die durch Salzsäure entstand, wurden mit ähnlichen Erscheinungen verglichen, die man mit bekannten Silbermengen erzeugte. Es ist viel Übung erforderlich, um mit diesen Methoden befriedigende Resultate zu erhalten, so dafs man nach einer direkteren Bestimmungsmethode suchte.

Eine opalescierende Lösung, die durch Zusatz von Salzsäure oder von Silbernitrat zu einer Lösung von Chlorsilber gebildet war, erfordert oftmals mehrere Wochen, um die in ihr suspendierte Verbindung absitzen zu lassen, sogar nach dem Erwärmen und Schütteln, wenn die Flasche völlig im Dunklen gehalten wird. Der Versuch, die Lösung durch Kochen in zum Schutz gegen Staub teilweise bedeckten Gefäfsen zu verdampfen, erwies sich als gleich unbefriedigend. Um demgemäfs sehr geringe Mengen gelöstes Chlorsilber zur Wägung zu bringen, war es nötig, die Lösungen auf dem Wasserbade in geeignet geschützten Glasschalen zu verdampfen. Um die Gröfse irgendmöglicher Fehler, die aus dieser Behandlungsweise stammen könnten, zu bestimmen, wurde eine Reihe von Kontrollversuchen ausgeführt. Zunächst wurden verdünnte Lösungen von Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure bis auf geringes Volum eingeengt. Die eingeengte Lösung wurde durch ein kleines Papierfilter filtriert, und die Asche des ausgewaschenen Filters wurde in Salpetersäure gelöst und mit einer schwachen Normallösung von Rhodanammonium[1] nach VOLHARDS Methode titriert. Drei Versuche zeigten, dafs Silbermengen entsprechend etwa 0.02, 0.01, bezw. 0.00 mg von dem Filter zurückgehalten waren. Diese Versuche zeigten, dafs die Vorsichtsmafsregeln zur Abhaltung von Staub oder fremder Körper von den Oberflächen der Lösungen während des

---

[1] Siehe S. 101 dieser Abhandlung.

Eindampfens für den Zweck genügend gewesen sind; und ferner, dafs keine sehr beträchtliche Silbermenge durch das Papier zurückgehalten wurde.

Nach Ermittelung dieser Thatsachen war der nächste Schritt, zu bestimmen, ob sich alles Chlorsilber in einer sehr geringen bekannten Menge wiederauffinden liefse. Einige vorläufige Versuche zeigten, dafs es zur Reduzierung und Wiederermittelung alles Silbers durch Glühen des Filterpapiers nötig war, den Niederschlag in feinverteiltem Zustande zu erhalten. Dieser Zweck wird leicht erreicht durch Benutzung einer Lösung, die verdünnt genug ist, um das Zusammenballen des opalescierenden Chlorides zu verhüten. Auf diese Weise fällte 1 ccm der schwachen Normalsalzsäure aus einem geringen Überschufs des Nitrats genug Chlorsilber, um nach der Reduktion durch Verbrennen des Filters 0.97 und 0.99 ccm der Rhodanlösung zu erfordern. Obwohl das Eindampfen in dunkelm zerstreuten Licht ausgeführt war, war das Chlorsilber nicht entfärbt.[2] Diese Versuche zeigten, dafs eine geringe Menge Chlorsilber sich aus einer Lösung von geringem Volum nahezu ganz wiederfinden liefs.

Die nächsten Versuche wurden ausgeführt mit Lösungen von grofsem Volum, die etwa 0.2 g Silber, sehr wenig Baryumnitrat und eine geringe Menge Salpetersäure neben der abgemessenen Menge Normalsalzsäure enthielten. Zwei Versuche ergaben nach dem Filtrieren, Glühen und Titrieren wie vorher, dafs durch 1 ccm Salzsäure 1.01 und 1.02 mg Silber anstatt gerade 1 mg gefällt wurden. Ferner fällten unter sonst ganz denselben Bedingungen 0.50 ccm Salzsäure in zwei Fällen 0.62 und 0.59 mg Silber. Um zu bestimmen, ob die Gegenwart grofser Mengen von Baryumnitrat irgend einen wesentlichen Unterschied hervorrufen würde, wurden diese Versuche unter Zusatz von 5 g des reinsten Präparates dieses Salzes,[3] das ganz frei von Chlor war, wiederholt. Auf diese Weise lieferten 0.50 ccm Salzsäure 0.57 mg Silber, und 0.20 ccm fällten 0.27 mg Silber. Die letzten sechs Versuche zeigten, dafs die Gegenwart eines beträchtlichen Überschusses an Silber in der Lösung die Fällung eines geringen Überschusses an Silber zugleich mit dem Chlorid bewirkt.

---

[2] Vergl. POHL, *Jahresbericht* 1851, S. 369. Erwähnt von MULDER, *Silberprobiermethode*, S. 19.

[3] *Diese Zeitschr.* 3, 456, 459.

Zwei Versuche mit neutralen, in der gleichen Weise behandelten Lösungen ergaben weit deutlicher hervortretende Vorteile; die eine nahm, während achtstündigen Eindampfens der Luft ausgesetzt, um 0.13 mg an Silber zu; und die zweite gewann während eines 24stündigen Eindampfens, wobei das Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, 0.32 mg. Diese Zunahmen sind vielleicht eine Folge der Einwirkung von organischer Substanz bei Abwesenheit von Salpetersäure, oder der Wirkung von Alkali, das aus dem Glase aufgelöst war; jedenfalls wurde die Notwendigkeit der Anwesenheit freier Säure erwiesen.

In der folgenden Arbeit war es wiederholt nötig, stark saure Lösungen von Chlorsilber, welche nur einen sehr geringen Überschuſs an Silber enthielten, einzudampfen; deshalb waren parallele Bestimmungen unter diesen Umständen sehr wesentlich. In dieser Weise lieferten drei nacheinander ausgeführte Versuche 0.38, 0.38, bezw. 0.37 mg Silber anstatt 0.50 mg, die hätten erhalten werden sollen; ein Versuch ergab 0.52 anstatt 0.60 mg, und zwei weitere lieferten 0.90, bezw. 0.93 anstatt 1.00 mg. Wenn demgemäſs viel Salpetersäure und sehr wenig Silber vorhanden ist, so ist die gefundene Metallmenge zu gering anstatt zu groſs.

Alle diese Bestimmungen zusammen zeigen, daſs das Eindampfen von Chlorsilber-Lösungen auf dem Wasserbade ein Vorgang ist, den geringe Fehler begleiten, teilweise plus und zum Teil minus, welche unter konstanten Bedingungen genügend konstant sind. Sie zeigen ferner, daſs die Gegenwart von Baryumnitrat nicht im geringsten die Genauigkeit der Bestimmung beeinfluſst, welche in jedem Falle hauptsächlich von den relativen Mengen des vorhandenen Silbernitrat und Salpetersäure abhängt. Auſserdem geben sie ein Mittel an die Hand, um nach der vorliegenden Methode erhaltene Resultate zu korrigieren. Eine Lösung, welche 0.2 g Silbernitrat, 3 g Salpetersäure und eine sehr geringe bekannte Menge Chlorsilber enthält, liefert nach dem Eindampfen während 4 oder 5 Stunden etwa 0.00006 g zu viel Silber, und eine ähnliche Lösung, welche nur wenige Milligramm Silbernitrat enthält, ergiebt etwa 0.0001 g zu wenig. Der Einfluſs dieser Thatsachen auf die vorliegende Untersuchung wird im Folgenden noch ersichtlicher gemacht werden.

Nunmehr war es möglich, die Löslichkeit des Chlorsilbers weniger oberflächlich zu bestimmen. Ein halber Liter reinstes Wasser lieferte, nachdem man es wiederholt mit reinstem Chlorsilber im Laufe von

zwei Stunden geschüttelt hatte, 0.50 mg Silber, und ein ähnliches Präparat, das unter häufigerem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen war, ergab 0.60 mg. Demnach fand man für die Löslichkeit dieses Chlorsilbers etwa 1.5 mg pro Liter. Dieses Resultat liegt dem Mittel aus den kolorimetrischen Proben nicht fern.[1]

Um den Einfluſs von Salpetersäure auf die Löslichkeit zu bestimmen, wurden 4 g Salpetersäure zu mehr als 1 Liter reinem Wasser hinzugefügt und die Mischung mit dem gleichen Chlorsilber geschüttelt. 300 ccm der Lösung lieferten 0.47 mg Silber, und je zwei Portionen von 400 ccm ergaben 0.56, bezw. 0.57 mg Silber. Nach Anbringung der geeigneten Korrektion und Ziehen des Mittels aus diesen Bestimmungen findet man für die Löslichkeit etwa 2.3 mg pro Liter.

Bei einer Reihe von Analysen wurden genau äquivalente Mengen von Chlorbaryum und Silbernitrat in verdünnter Lösung miteinander geschüttelt, und im Filtrat sowohl Chlor wie Silber bestimmt. Diese Analysen waren eigentlich für die Bestimmung des Atomgewichts des Baryums und sollen später beschrieben werden; doch da man fand, daſs das im Filtrat vorhandene Chlor seiner Menge nach fast genau dem Silber entsprach, so können diese Bestimmungen ebenfalls benutzt werden, um die Löslichkeit des Chlorsilbers in Lösungen zu messen, welche etwa 2.5 ccm Salpetersäure und 3 bis 8 g Baryumnitrat enthalten. In einem Falle, wo die Lösung mit dem Chlorsilber während 10 Tagen geschüttelt worden war, fand man für die Löslichkeit etwa 1.6 mg pro Liter; in einem zweiten, bei welchem aufs heftigste geschüttelt, aber kürzere Zeit stehen gelassen wurde, fand man dafür etwa 1.7 mg pro Liter; und in einem dritten, wo weit weniger heftig geschüttelt, jedoch eine Woche lang stehen gelassen wurde, betrug sie sogar 2.7 mg pro Liter. In jedem dieser Fälle war die Temperatur etwa 20°.

Diese Resultate stehen, wie man erwarten konnte, zwischen den Grenzen, die Stas aufgestellt hat; denn der Niederschlag befand sich in dem gewöhnlich beobachteten Zustande, indem er seine erste Flockigkeit verloren hatte, jedoch nicht völlig in Pulver verwandelt war.

---

[1]) Es verdient Erwähnung, daſs Kohlrausch und Rose für die Löslichkeit des Chlorsilbers 1.52 mg pro Liter bei 15° gefunden haben. Der Bericht über diese Bestimmung, die sich auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösung stützte, traf in Cambridge ein, als die vorliegende Arbeit schon vollendet war. *Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 234.

Eine sorgfältige Versuchsreihe wurde ausgeführt, um STAS Behauptung, dafs das Chlorid in Wasser, welches überschüssiges Silbernitrat enthält, absolut unlöslich ist, zu bestätigen. Es ist nicht nötig, diese Versuche des Längeren zu beschreiben, sondern nur festzustellen, dafs die Bestätigung eine völlig befriedigende war. Im Laufe dieser Arbeit war ich im stande, wiederholt 1 Teil Chlor in 30 Millionen Teilen Wasser durch sorgfältige Vergleichung im starken Sonnenlicht nach Behandlung mit überschüssigem Silbernitrat zu entdecken. Die sehr schwache Opalescenz verschwindet natürlich sehr bald infolge des Schwarzwerdens des Chlorsilbers durch das kräftige Licht.

Verhältnis der Chloride von Silber und Baryum.

Nachdem man die Eigenschaften der beiden Chloride, soweit sie für die vorliegende Arbeit in Betracht kommen, studiert hatte, war es nunmehr möglich, ihre Molekulargewichte miteinander zu vergleichen. STAS [1]) hat sehr eingehende Ratschläge bezüglich der Vorsichtsmafsregeln, die für derartige Vergleichungen nötig sind, angegeben, und man fand, dafs die meisten seiner Vorschläge nützlich waren. Ein Ratschlag indes, obwohl höchst wertvoll für gewöhnliches Arbeiten, besitzt nur fraglichen Wert für wirklich exakte Untersuchungen. Um zu verhüten, dafs Chlorsilber von dem zum Auswaschen benutzten Wasser gelöst wird, rät STAS die ausschliefsliche Anwendung einer sehr verdünnten Lösung von Silbernitrat zu diesem Zwecke an. [2]) Ich habe es als sehr schwierig befunden, Chlorsilber völlig von Spuren des Nitrats zu befreien, sogar nach lange fortgesetztem Schütteln mit reinem Wasser, und natürlich wird diese Schwierigkeit durch die Gegenwart einer weiteren Verunreinigung noch gesteigert. Die geringe Menge von Silbernitrat, die nach der Methode von STAS sicherlich zurückgehalten wird, zersetzt sich und schwärzt etwas von dem Chlorid beim Schmelzen, auch im Dunklen; und man kann keine geeignete Korrektion anwenden, um den Fehler auszugleichen. Demgemäfs wurde während der vorliegenden Arbeit stets reines Wasser für die Endwaschungen benutzt. Diese Waschwässer wurden insgesamt eingedampft und die vorhandene geringe Menge Chlorsilber in der schon beschriebenen

[1] *Mém. de l'Acad. Belg.*, Vol. 43, Teil II, p. 66.

[2] Auch Professor COOKE empfahl diese Behandlungsweise. *Amer. Acad. Proc.* 17, 7.

Weise bestimmt. Es ist so ziemlich gewifs, dafs die unvermeid-
ichen Fehler des analytischen Vorgangs 0.0001 g nicht übersteigen.

In zwei vorläufigen Versuchen wurde sehr reines Chlorbaryum
ei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht, in Wasser
elöst und für die gefundene Alkalimenge korrigiert. Nach dem
öligen Erkalten wurde es dann durch Eingiefsen in einen geringen
berschufs von Silber, das in Salpetersäure aufgelöst war, gefällt,
nd mit etwa seinem 40fachen Gewichte kalten Wassers verdünnt.
er Niederschlag wurde mehrere Tage lang sehr gründlich ge-
hüttelt und durch Dekantation gewaschen, bis das Waschwasser
cht länger sauer reagierte. Dann wurde derselbe mit grofser
rgfalt in einen durchbohrten Gooch-Tiegel gebracht, noch einige
it länger gewaschen, bei 180° getrocknet und gewogen. Beide
ederschläge waren ein wenig gefärbt, und jeder verlor etwa $^1/_{10000}$
ines Gewichtes beim Schmelzen in einem bedeckten Porzellantiegel.
ei der Berechnung der Resultate war es nötig, die Menge Chlor-
ber, welche dem geringen Überschufs an Salzsäure, den man
i der Bestimmung der durch Glühen gebildeten Alkalimenge ge-
hnlich hinzufügt, entspricht, in Abzug zu bringen, sowie ferner
e im Waschwasser gefundene Chlorsilbermenge zu addieren. Im
lgenden sind die korrigierten Resultate angegeben, wobei man die
nzelheiten ausliefs; die auffälligen Erscheinungen sollen jedoch
i allen wichtigen Bestimmungen angeführt werden.

Vorläufige Bestimmungen.

$2AgCl : BaCl_2$.

Versuchs	Korrigiertes Gewicht des Chlorbaryums	Korrigiertes Gewicht des geschmolzenen Chlorsilbers	100.000 Teile Chlorsilber entsprechen *n* Teil. Baryumchlorid	Atomgewicht des Baryums
	Gr. im leeren Raum	Gr. im leeren Raum	*n* =	
8	6.7295	9.2637	72.644	137.411
9	5.4597	7.5161	72.640	137.400
	Mittel	...	...	137.406

Da diese Versuche im Dunklen ausgeführt waren, so wies die
rpurrötliche Farbe des geschmolzenen Chlorsilbers darauf hin,
fs Silbernitrat eingeschlossen war, trotz der beim Waschen
r Niederschläge beobachteten bedeutenden Sorgfalt. Um zu be-
immen, ob diese Einschliefsung eine Folge der Konzentration der

Silberlösung war, wurde ein Versuch ausgeführt durch Eingiefsen einer bestimmten Menge reinen Chlorbaryums in eine sehr starke Lösung von Silbernitrat. 2.6088 g (korrigiert) Chlorbaryum lieferten 3.5929 g (korrigiert) sorgfältig ausgewaschenes Chlorsilber. Das aus diesen Zahlen abgeleitete Verhältnis beträgt $2\,AgCl:BaCl_2 = 100:72.609$, ein fast um $^1/_{2000}$ niedrigeres Resultat als das vorige; und der daraus sich ergebende Wert für das Atomgewicht des Baryums ist nur 137.31. Das Chlorsilber besafs eine sehr tief purpurrote Färbung.

Das Ergebnis dieser Versuche bewies die Notwendigkeit von STAS' gewöhnlicher Praxis, die Silberlösung sehr verdünnt zu halten; in der folgenden Arbeit war die Verdünnung gewöhnlich gleich 1 : 100 und bisweilen sogar noch gröfser.[1] Aufserdem wurde das Nitrat in Zukunft stets allmählich in das Chlorbaryum eingegossen, so dafs bis auf die allerletzte Portion ein Überschufs an Chlor in der Lösung vorhanden sein mufste.

In der ersten Reihe der endgültigen Versuchsgruppen wurde das Chlorbaryum bei dunkler Rotglut in Luft oder Stickstoff geglüht; in der zweiten Reihe wurde das Salz bei heller Rotglut in einem Strom von reiner Salzsäure geglüht und geschmolzen; und in der dritten wurde es überhaupt nicht geglüht. Um die Arbeitsweise, welche bei den drei folgenden Analysenreihen eingehalten wurde, zu schildern, ist es am einfachsten, bei einem Versuche die Einzelheiten mitzuteilen.

Versuch 20. Sehr reines Chlorbaryum, das durch wiederholte successive Fällungen aus wässeriger Lösung durch Salzsäure und Alkohol dargestellt worden war (Probe Ic), wurde gröblich gepulvert und in einem doppelten Platintiegel vermittelst einer BERZELIUS-Weingeistlampe allmählich auf helle Rotglut erhitzt. Um so weit wie möglich die Zersetzung des Salzes zu verhüten, wurde das lange fortgesetzte Glühen in einem Strom von reinem Stickstoff durchgeführt. Ein grofser Teil des Salzes war während dieses Vorganges geschmolzen. Nachdem man acht Stunden lang im Exsikkator über Phosphorpentoxyd hatte erkalten lassen, wurde der dichtverschlossene innere Tiegel sehr schnell gewogen, wobei man als Gewicht des Chlorbaryums an der Luft 6.36793 g fand. Da der atmosphärische Druck und die Temperatur zur Zeit der Wägung 76 cm bez. 20° betrugen, so würde das Salz im leeren Raum 6.36900 g gewogen haben. Die Lösung des Chlorbaryums in reinem ausgekochten Wasser in einer grofsen Platinschale war vollkommen klar und der Tiegel selbst hatte nur 0.02 mg an Gewicht verloren. Durch sofortige Titration der klaren Flüssigkeit mit Normalsalzsäure[1] fand man, dafs 3.40 ccm erforderlich waren, um die Färbung der Spur hinzugesetzten Phenolphthaleins zum Verschwinden zu bringen, und weitere

[1] In einigen Fällen wandte STAS nur 15 bis 30 ccm Wasser für jedes Gramm Silber an, trotz seiner dringenden Empfehlung des Gegenteils. *Mém. Belg. etc.* 43 [2], S. 11. [2] Siehe S. 101 dieser Abhandlung.

4 ccm, um den Punkt zu erreichen, bei welchem Methylorange einen Übermufs an Säure anzuzeigen begann. Ein Überschufs von noch 0.26 ccm wurde ugefügt, um in betreff des Endpunktes sicher zu sein. Nach Seite 91 betrug Korrektion, welche dem Gewicht des Chlorbaryums hinzugefügt werden ifs, entsprechend dem ersten Säurezusatz 0.71 mgr, während die dem zweiten satz entsprechende Korrektion 0.03 mg betrug. Demgemäfs wäre das wahre wicht des Chlorbaryums im leeren Raum, wenn nichts durch die Hitze zerzt worden wäre, 6.36974 g gewesen.

Die Lösung wurde mit gröfster Sorgfalt in einen ERLENMEYER-Kolben mit asstopfen übergeführt und mit kaltem Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt. zu wurde dann allmählich im dunklen Zimmer die kalte Lösung von etwa 2 g Silber (etwa $^1/_{50}$ Überschufs) hinzufügt. Das Metall war in 18 ccm nster Salpetersäure gelöfst und das Ganze nach Verjagung der niederen Stickoxyde auf über 600 ccm verdünnt worden.

Der Niederschlag wurde mehrere Tage gelegentlich in vollkommener nkelheit mit der Flüssigkeit geschüttelt, und das Filtrat, welches keine Spur Chlor enthalten konnte, mit Hilfe des unentbehrlichen GOOCH-Tiegels gennt. Nachdem es mehrere Male durch den Tiegel geflossen war, um jeden glichen Verlust von Asbestfäden zu vermeiden, wurde das Filtrat bei Seite etzt. Der Niederschlag wurde heftig mit erneuten Mengen kalten Wassers chüttelt, bis das Waschwasser absolut neutral war, und dann mit Hilfe es Wasserstrahls in den Tiegel gebracht. Die letzten Teile Chlorsilber rden durch heftiges Schütteln der verschlossenen Flasche mit wenig Wasser fernt. Die nachfolgende Probe mit Ammoniak und Salpetersäure bewies, s kein Chlorsilber in dem Kolben zurückblieb. Die 1300 ccm Waschwasser rden verdampft, und die geringe Menge zurückbleibenden Chlorsilbers wurde einem kleinen gewaschenen Filter der besten Qualität gesammelt. Nach n schnellen Verbrennen des Filterpapiers in einer Porzellanschale enthielt Asche, wie ich nach VOLHARD's Methode fand, 0,70 mg Silber. Demnach ren 0,93 mgr Chlorsilber gelöst gewesen. Die Hauptmenge des Niederlages wurde bei 180° getrocknet und nach genauer Wägung in einen Porzellangel übergeführt, abermals gewogen, im Luftbade geschmolzen und noch einl gewogen. Es ist überflüssig zu erwähnen, dafs während aller Operationen anische Substanz sorgfältig ferngehalten wurde, aber trotzdem war das Chlorer nach dem Schmelzen nicht absolut farblos. Vielleicht können die Spuren Phenolphthalein und Methylorange eine geringe Zersetzung hervorgerufen en. Man wird sehen, wie die Einführung dieser Indikatoren vor dem Ablusse der Untersuchung vermieden wurde.

Das korrigierte Endgewicht des Chlorsilbers wurde folgendermafsen geden:

		g
wicht des AgCl im GOOCH-Tiegel in der Luft	=	8.76657
rrektion für den leeren Raum (T° = 22°, H = 76 cm)	=	+ 0,00062
wicht des AgCl im GOOCH-Tiegel im leeren Raum	=	8.76719
rlust beim Schmelzen im Porzellantiegel	=	– 0.00050
wicht der Hauptmenge geschmolzenen AgCl	=	8.76669
wicht des im Waschwasser gefundenen AgCl	=	+ 0.00093
Gesammt-Chlorsilber	=	8.76762
tsprechend 0.26 ccm Normal-HCl, bei der Titration hinzugefügt	=	– 0.00035
rrigiertes Gewicht des Chlorsilbers im leeren Raum	=	8.76727

Verhältnis von Silber- und Baryumchlorid.

Dritte Reihe.

No. des Versuchs	Gewicht des krystalisiert. Chlor-baryums	Berechnetes Gewicht des wasserfreien $BaCl_2$	Gewicht des geschmolze-nen AgCl	AgCl in den Wasch-wässern[1]	Gesamt-Chlorsilber	Verhältnis $2AgCl : BaCl_2 = 100 : x$	Atomgewicht des Baryums
	g	g	g	mg	g		
28	7.00617	5.97123	8.21488	4.0	8.2189	72.6524	137.435
29	3.85330	3.28410	4.51770	2.2	4.5199	72.6587	137.453
					Mittel	72.6555	137.444

Die Besprechung aller dieser Resultate wird man in einem späteren Kapitel finden.

Verhältnis von Silber zu Chlorbaryum.

Bei der Bestimmung dieses Verhältnisses spielt die Löslichkeit des Chlorsilbers eine weit schädlichere Rolle als bei den vorigen Bestimmungen. Die Unsicherheit kann leicht einen Grad von 30 oder 40 mg im Gewicht des Silbers erreichen, eine so beträchtliche Menge, dafs sie eine genaue Bestimmung offenbar unmöglich macht. Aufser dieser Unsicherheit, welche aus der Existenz der zwei Endpunkte hervorgeht, ist die Beobachtung des Punktes, bei welchem ein Tropfen der einen oder der anderen Lösung absolut aufhört, einen Niederschlag hervorzurufen, eine sehr mühsame Sache. Der physische Zustand des Beobachters und seine Praktik in derartiger Beobachtung fallen sehr in Betracht für seine Bestimmung der An- oder Abwesenheit einer schwachen Wolke am Rande des benutzten Gefäfses. Die Erscheinung verzögert sich allmählich, je mehr Silber oder Salzsäure hinzugefügt wird, sodafs die letzte Opalescenz nur nach einiger Zeit auftritt. Oftmals, wenn nach Verlauf von einer Stunde noch keine Wolke sichtbar ist, kann man nach zwei Stunden eine sehr deutliche sehen. Die vorhandene Lichtmenge ist ebenfalls ein wichtiger Faktor bei der Bestimmung. Auch die Temperatur

[1] Da der Überschufs an Silber sehr gering war, und ein Teil des Chlorsilbers im Filtrat durch Eindampfen der stark sauren Lösung von Baryumnitrat bestimmt wurde, so war es nötig, die auf Seite 108 beschriebene Korrektion von +0,0001 g für die in den Waschwässern gefundene Chlorsilbermenge in Anwendung zu bringen. Die oben angegebenen Werte sind auf diese Weise korrigiert worden.

ıbt einen sehr grofsen Einflufs auf die Löslichkeit des Chlorsilbers ıus und dieser Einflufs wird verdreifacht, wenn man ihn auf die ⅃ösung, welche hinzuzufügen ist, bezieht. Die Resultate sind demıach weit weniger befriedigend, wie die entsprechenden, durch Analyse les Bromids erhaltenen Werte.

Für vorläufige Versuche wurde die Methode, welche STAS bei seinen rüheren Analysen benutzte[1], angenommen. Die Methode bestand im Zusatz überschüssigen Silbers zu der Lösung von Baryumchlorid, worauf zur Bestimmung dieses Überschusses eine Normalsalzsäurelösung liente. Zuerst entsprach das so erhaltene Atomgewicht sehr nahe dem aus dem letzten Verhältnis gewonnenen, jedoch wie die Arbeit fortschritt, wuchs das sich ergebende Atomgewicht des Baryums stetig. Der Grund für diese Anomalie war lange Zeit nicht klar, doch zum Schlusse war es ersichtlich, dafs die offenbare Genauigkeit der ersten Resultate eine Folge von gegenseitiger Ausgleichung zweier entgegengesetzter Fehler gewesen war. Die Einschliefsung von Silbernitrat durch Chlorsilber wirkte dahin, zu viel Silber zu erfordern, und die Titrationsmethode erforderte fast gleich viel zu viel Salzsäure. Bei gröfserer Sorgfalt hinsichtlich der Verdünnung des Silbernitrats und je geübter der Beobachter in der genauen Beobachtung des Endpunktes wurde, sank der erste Fehler stetig, während der zweite stetig wuchs. Deshalb hielten sie einander nicht länger das Gleichgewicht. Lange Zeit wurde darauf verwandt, zu ermitteln, dafs diese erste Methode, welche STAS bei seinen früheren Analysen der Chloride des Lithiums, Natriums, Kaliums und Ammoniums benutzte, ganz unrichtig war. Sogar relative Resultate, wie z. B. STAS' Vergleichung der verschiedenen Silberarten, können nach dieser Methode keinen bedeutenden Wert besitzen, weil es beinahe unmöglich ist, alle Bedingungen absolut konstant zu machen. Es ist fast unnötig zu erwähnen, dafs diese Bemerkungen nur auf diese frühere Methode Bezug haben, und nicht auf STAS' spätere Arbeiten. Natürlicherweise beging er zuerst Irrtümer. Es ist indes sehr zu bedauern, 'afs er später nicht die bedeutsame Natur dieser Irrtümer, deren Bedeutung er klar erkannte, deutlicher darlegte. Die meisten Untersuchungen von STAS bleiben Vorbilder der Präzision, und niemand, er nicht praktisch versucht hat, seinen Fufsstapfen zu folgen, kann ch eine annähernde Vorstellung von der Gröfse seines Erfolges bilden.

Auf STAS' Studium über „die Statik des Chlorsilbers“ ist schon ezug genommen. Als Resultat dieser langen und wertvollen Ver-

---

[1] *Untersuchungen etc.* (1867). Übersetzt von ARONSTEIN.

suchsreihe schlofs er, dafs der wahre Endpunkt in der Mitte zwischen den zwei Endpunkten, welche man durch Titration in entgegengesetzter Richtung erhält, liegen müsse. Wenn dieser wahre Endpunkt erreicht war, so fand er, dafs die überstehende Flüssigkeit durch äquivalente Mengen Salzsäure und Silbernitrat gleich opalescent gemacht wurde. Diese Schlüsse führten zu zwei möglichen Methoden zur Lösung der vorliegenden Aufgabe, und es verdient bemerkt zu werden, dafs wenigstens eine dieser Methoden 15 Jahre vor Stas' Veröffentlichung von Mulder empfohlen worden ist.[1]

Die nach der alten Methode erhaltenen unbefriedigenden Resultate veranlafsten mich, vor dem Weitergehen auch die neueren Methoden einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen; demgemäfs wurde eine lange Versuchsreihe, nicht unähnlich der von Stas beschriebenen, angestellt. Zuerst wurde reines, vollständig ausgewaschenes Chlorsilber, welches im Dunkeln dargestellt und aufbewahrt war, mit einer verdünnten Lösung von reinem Baryumnitrat und Salpetersäure geschüttelt; und dann ermittelte man die beiden Endpunkte durch Zusatz zuerst von Salzsäure und dann von Silbernitrat, bis sich in beiden Fällen keine weitere Wolkenbildung bemerken liefs. Die Resultate waren nicht sehr befriedigend aus einem Grunde, der später deutlich wurde. Trotzdem wurde eine Reihe von Versuchen in dieser Weise ausgeführt, welche zeigten, dafs die Beobachtung von Stas wenigstens annähernd richtig war. Die Beobachtung hinsichtlich der Gleichheit der Opalescenz konnte nicht sogleich bestätigt werden, da die Methode viele Übung erfordert; doch zum Schlusse war die Bestätigung derselben weit befriedigender als die vorhergehende. Es war indes klar, dafs beide Methoden mehr von individueller Schätzung als von exakter Wägung oder Messung abhängig waren.

In Ermangelung einer befriedigenderen Methode wurde eine Reihe von Versuchen über das Atomgewicht des Baryums nach der zweiten Methode von Stas durch Bestimmung beider Endpunkte und Annahme des Mittels als den wahren Endpunkt ausgeführt. Während dieser Reihe wurde folgende eigentümliche Erscheinung beobachtet. Wie der abwechselnde Zusatz von Salzsäure und Silbernitrat fortschritt, stieg die nötige Menge jeder Lösung bis zu beträchtlichem Grade. Im folgenden Versuch 33 zum Beispiel betrug die erste Differenz zwischen den Endpunkten 16 mg Silber, während die dritte 34 mg betrug. Diese Änderung war wahrscheinlich eine

[1] *Silberprobirmethode*, S. 94.

Folge der Thatsache, dafs das durch die successiven Zusätze der Lösungen erzeugte Chlorsilber von der löslicheren, lockeren Art war, während der gröfsere Teil des Niederschlages vorher so vollkommen geschüttelt worden war, dafs er weit weniger löslich geworden war. Eine gröfsere Menge gelösten Salzes erforderte natürlich mehr von jedem Reagens zu seiner Fällung. Diese Erscheinung war die Hauptursache der Unsicherheit bei dem Versuch, STAS' Resultate zu bestätigen. Wahrscheinlich lag der Grund dafür, dafs STAS dieses übersah, darin, dafs er selten mehrere Male mit der gleichen Lösung vorwärts und rückwärts titrierte.

In den in folgender Tabelle angeführten Versuchen wurde das Chlorbaryum an der Luft geglüht und die geringe verlorene Chlormenge wie gewöhnlich in Anschlag gebracht. Die berechnete und orgfältig abgewogene Menge von reinem Silber wurde in nahezu einem dreifachen Gewicht reinster Salpetersäure in einer böhmischen 'lasche gelöst, welche zur Zurückhaltung der Spritztröpfchen mit Kugelröhren versehen war. Die Kugeln wurden in die Flasche hinin ausgewaschen, die nitrosen Dämpfe durch langdauerndes Erhitzen uf dem Wasserbade vertrieben, der Inhalt der Flasche verdünnt nd erkalten gelassen, und das Silbernitrat in einer Flasche mit lasverschlufs zu dem Chlorbaryum hinzugefügt.

In allen Fällen sind in der Tabelle die ersten Ablesungen der ndpunkte als die vertrauenswürdigsten verzeichnet, obwohl in einelnen Fällen drei Wochen auf eine einzelne Bestimmung zum Vornd Rückwärtstitrieren verwendet wurden. Die Gewichte sind wie geöhnlich auf den leeren Raum reduziert.

Verhältnis von Silber zu Chlorbaryum.

Erste Reihe: STAS' zweite Methode.

No. des Versuchs	Korrigiertes Gewicht des wasserfreien Chlorbaryums	Mittlere Menge des erforderten Silbers	Unterschied zwischen den extremen Silbermengen	Verhältnis $2Ag : BaCl_2 = 100 : x$	Atomgewicht des Baryums
	g	g	g		
30	5.9717	6.1872	0.0032	96.517	137.431
31	5.4597	5.6580	0.0140	96.495	137.383
32	3.4728	3.5988	0.0050	96.499	137.389
33	9.0726	9.4010	0.0160	96.507	137.408
34	0.6950	0.7199	0.0029	96.541	137.482
			Mittel	96.511	137,419

Die Einwürfe gegen diese Methode sind schon angeführt; die Genauigkeit derselben ist abhängig vom Schätzungsvermögen und der Sehschärfe des Beobachters, sowie von absolut konstanten Bedingungen in der Temperatur, in Bezug auf Beleuchtung, sowie auf Schütteln der in der Flasche enthaltenen Substanz. Obwohl man sich grofse Mühe gab, diese Bedingungen so konstant wie möglich zu halten, läfst sich nicht beanspruchen, dafs sie es absolut waren. Aufserdem ist die Methode so hoffnungslos mühsam, dafs sie endlich aufgegeben wurde.

Beim Suchen nach einer neuen Methode wurde der folgende Weg gewählt. Ein geringer Überschufs von 1 oder 2 dg Silber über die Menge hinaus, welche zur Fällung einer abgewogenen Menge Chlorbaryum erforderlich war, wurde mit der gröfsten Sorgfalt ausgewogen. Dasselbe wurde wie vorher gelöst und zum Baryumchlorid hinzugefügt. Die Mutterlauge, welche Silbernitrat, Baryumnitrat und Salpetersäure, aber keine Spur von Chlor enthielt, wurde mit der gröfsten Sorgfalt durch Asbest abfiltriert, und der Niederschlag mit reinem Wasser heftig geschüttelt und völlig ausgewaschen. Die Waschwässer wurden gesondert gesammelt und in einer geeignet bedeckten Schale auf dem Wasserbade zu geringem Volum eingedampft. Die auf diese Weise daraus gefällte Spur von Chlorsilber wurde auf einem sehr kleinen Filter abfiltriert und ausgewaschen, und die wenigen Milligramme Silbernitrat in dem Filtrat wurden zu der ursprünglichen Mutterlauge hinzugefügt. Aus diesem Flüssigkeitsgemenge wurde alles Silber als Bromsilber ausgefällt und gewogen. [1]

Der Überschufs an ursprünglich ausgewogenem Silber läfst sich sehr einfach aus dem Gewicht des Bromsilbers berechnen, ohne eine persönliche Schätzung irgend welcher Art einzuführen. Nach dieser Methode wurden drei Analysen ausgeführt. [2]

---

[1] Über die Darstellung der benutzten Bromwasserstoffsäure siehe *Diese Zeitschr.* **3**, 457. Man nahm an, dafs der Niederschlag 57.445 % Silber enthielt.

[2] Nachdem die vorliegende Abhandlung in Druck gegangen war, erhielt ich Kenntnis von Professor Mallet, dass Stas ihm in einem vom 27. Januar 1887 datierten Brief eine der eben beschriebenen sehr ähnliche Methode anempfohlen habe. (J. W. Mallet, *Stas Memorial Lecture*, p. 33 [den 12. November 1893].)

Verhältnis von Silber zu Chlorbaryum.

Zweite Reihe: Erste neue Methode.

No. des Versuchs	Korrigiertes[1] Gewicht des Chlorbaryums	Ausgewogenes Silber	Gewicht des im Filtrat gefundenen Silbers[2]	Gewicht des dem $BaCl_2$ entsprechenden Silbers	Verhältnis $2Ag:BaCl_2 = 100:x$	Atomgewicht des Baryums
	g	g	g	g		
35	6.36974	6.72090	0.12097	6.59993	96.512	137.419
36	5.36010	5.73383	0.18154	5.55229	96.539	137.476
37	3.92244	4.08060	0.01680	4.06380	96.522	137.440
				Mittel	96.524	137.445

Eine zweite neue Methode bestand in der wirklichen Bestimmung des in einer Lösung verbliebenen Silbers und Chlors, welche man durch Mischen von Chlorbaryum- und Silbernitratmengen, die man für äquivalent hielt, erhalten hatte.

Die Lösung und fünf ersten Waschwässer einer solchen sorgfältig dargestellten Mischung, welche während etwa einer Woche gelegentlich geschüttelt war, wurden abfiltriert, völlig gemischt und genau in zwei Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde mit Bromwasserstoffsäure eingedampft, die andere mit Silbernitrat, und die geringen Mengen Brom- und Chlorsilber durch Reduktion und Benutzung der VOLHARDschen Methode bestimmt.

Später bemerkte man, daſs in der Methode ein geringer Fehler lag, infolge der Schwierigkeit, so kleine Substanzmengen genau zu bestimmen. Beim Eindampfen von Lösungen, von denen man wuſste, daſs sie nichts als reines Chlorsilber enthielten, fand man, daſs die erhaltene Silbermenge stets ein wenig geringer war, als es für das entsprechende Chlor genügt hätte. Mehrere Versuche zeigten, daſs der aus dieser Ursache stammende Fehler nahezu 0.0001 g betrug; deshalb ist diese Menge im Folgenden der in den mit Bromwasserstoffsäure eingedampften Filtrathälften gefundenen Silbermenge hinzugefügt.

[1] Über die Korrektion siehe Seite 112—115 dieser Abhandlung. Diese drei Analysen sind Teile der Versuche 20, 26 und 27.

[2] Dieses aus dem Bromsilber berechnete Gewicht ist für einen geringen Überschuſs an Salzsäure korrigiert worden. Die Korrektion, die natürlich hinzugefügt wurde, betrug im ersten Falle 0.00026 g, im zweiten 0.00007 g und im dritten 0.00009 g. Vergleiche die Daten auf Seite 114 und 115.

Verhältnis von Silber zu Chlorbaryum.

Dritte Reihe: Zweite neue Methode.

No. des Versuchs	Korrigiertes[1] Gewicht des Chlorbaryums	Gewicht des angewandten Silbers	In der einen Filtrathälfte gefundenes Silber, plus d. Korrektion von 0.0001 g	Dem in d. anderen Filtrathälfte gefundenen Chlor entsprechendes Silber	Vom Chlorbaryum erfordertes Silber, korrigiert	Verhältnis $2Ag:BaCl_2 = 100:x$	Atomgewicht des Baryums
	g	g	g	g	g		
38	4.2815	4.43558	0.00080	0.00076	4.4355	96.528	137.453
39	2.6488	2.74417	0.00063	0.00054	2.7440	96.531	137.459
40	5.9712	6.18547	0.00065	0.00118	6.1865	96.520	137.436
41	3.2841	3.40245	0.00060	0.00052	3.4023	96.526	137.449
					Mittel	96.526	137.449

Während eines grofsen Theils der beträchtlichen Zeit, welche diese Analysen in Anspruch nahmen, hatte man allmählich Erfahrung in der Vergleichung von Opalescenzen gewonnen. Die Einzelheiten dieser Methode sind so ausführlich von Stas angegeben worden, dafs ihre weitere Beschreibung hier nicht nötig ist. Bei den Endversuchen wurde das Chlorbaryum in einer grofsen Menge Wasser aufgelöst und in sehr verdünnter Lösung durch einen sehr geringen Überschufs von Silbernitrat zersetzt, nachdem man das Silber mit der gröfsten Sorgfalt abgewogen und aufgelöst hatte. Nachdem die Mischung mehrere Tage lang gelegentlich geschüttelt war, liefs man den Niederschlag sich absetzen und zog mit einer Pipette zwei Proben von je 25 ccm ab. In der einen dieser Proben erzeugte etwas Salzsäure eine deutlichere Opalescenz, als eine äquivalente Silbermenge in der anderen, ein Beweis, dafs zu viel Silber angewandt war. Deshalb fügte man bekannte Mengen Salzsäure sehr allmählich zu der Hauptmenge der Flüssigkeit, bis nach dem Schütteln und Absitzen zwei Proben der klaren überstehenden

[1] Bestimmungen 40 und 41 bildeten eine Fortsetzung der schon angeführten Versuche 28 und 29, und die Berechnung der Menge von wasserfreiem Chlorbaryum braucht nicht wiederholt zu werden. Das thatsächliche Gewicht des in Versuch 39 angewandten geglühten Chlorbaryums war 2.64851 (im leeren Raum); aber man fand, dafs dieses eine Korrektion infolge von Chlorverlust im Betrage von 0.00025 g erforderte. In der Tabelle ist das korrigierte Gewicht angeführt. Da das in Versuch 38 angewandte Salz in Chlorwasserstoffgas geglüht war, so war keine Korrektion nötig. In Versuch 38 ist das in der dritten Spalte angegebene Silbergewicht um 0.00020 g geringer, als die thatsächlich gewogene Menge, da 0.20 ccm Normalsalzsäure hinzugefügt waren, um vor der Fällung die Neutralität des Chlorbaryums festzustellen.

Flüssigkeit nach der Behandlung mit Silbernitrat, bezw. Salzsäure gleich intensive Opalescenz zeigten. Diese Ähnlichkeit der Opalescenz wurde ferner bestätigt durch Messung der Höhen paralleler unbekannter Säulen der beiden Flüssigkeiten, welche man als gleich durchwölkt geschätzt hatte. Aus dem Mittel einer grofsen Anzahl von Ablesungen konnte man sich mit dem Resultat innerhalb 2 oder 3 Proc. leidlich sicher fühlen, entsprechend einem Fehler von nicht mehr als 1 oder 2 Zehntel Milligramm Silber in dem Volum der benutzten Lösung.

Zum Beispiel fand man bei der ersten unten verzeichneten Analyse in drei vorläufigen Versuchen, dafs etwa 0,3 ccm Normalsalzsäure zu der übriggebliebenen Mischung hinzugefügt werden mufsten, um den gewünschten Punkt zu erreichen. Deshalb wurde diese Menge hinzugesetzt und abermals zwei Proben herausgenommen, wie vorher behandelt und verglichen.

	Lösung, welche mit HCl versetzt war			Lösung, welche mit $AgNO_3$ versetzt war
	9.5	ccm	Höhe erschienen gleich mit	10.0 ccm
	10.5	„	„ „ „ „	10.0 „
	10.3	„	„ „ „ „	10.0 „
	10.1	„	„ „ „ „	10.0 „
	9.2	„	„ „ „ „	10.0 „
Mittel	9.9	ccm	Höhe erschienen gleich mit	10.0 ccm.

Dieses Mittel erweist, dafs die Gleichheit der Wolkenbildung nunmehr innerhalb des wahrscheinlichen Versuchsfehlers liegt.

Man vergegenwärtigte sich indes, dafs ein Fünftel der ursprünglichen Lösung bei den vorläufigen Versuchen verbraucht worden war. Demgemäfs mufste die wahre Menge Salzsäure, welche zu der ursprünglichen Lösung hätte hinzugesetzt werden müssen, $^5/_4 \times 0.3 = 0.375$, oder in der Praxis 0.4 ccm betragen. Es mufste deshalb, da diese Salzsäuremenge natürlich ein direktes Mafs für den ursprünglich angewandten Silberüberschufs ist, von dem ursprünglichen Gewicht 0.4 mg abgezogen werden.

Naturgemäfs wurde auch bei diesen endgültigen Bestimmungen möglichste Sorgfalt beobachtet; die Wiedergabe der zahllosen Einzelheiten wäre ermüdend. Die Methode ist die einfachste und leichteste von den vieren; und wenn man Erfahrung in der Vergleichung der Opalescenz erworben hat, so ist sie vielleicht auch die genaueste.

Verhältnis von Silber zu Baryumchlorid.

Vierte Reihe: Dritte Methode von Stas.

No. des Versuchs	Gewicht des krystallisierten Chlorbaryums	Gewicht des wasserfreien Chlorbaryums	Gewicht des angewandten Silbers	Gefundener Überschuſs an Silber	Gesamt-Gewicht des Silbers	Verhältnis $2Ag:BaCl_2 = 100:x$	Atomgewicht des Baryums
	g	g	g	mg	g		
42	7.63356	6.50022[1]	6.7346	0.4	6.7342	96.525	137.448
43	12.01793	[10.23365]	10.6067	4.4	10.6023	96.523	137.442
					Mittel	96.524	137.445

Das Atomgewicht des Baryums.

Die Daten, welche sich auf die beiden mehr befriedigenden, in dieser Abhandlung im einzelnen beschriebenen Verhältnisse stützen, sind in sieben Reihen von Bestimmungen gruppiert. In den ersten drei Reihen, welche zehn Einzelversuche über das erste Verhältnis umfassen, sind die Einzelresultate nach dem Zustand des als Ausgangspunkt benutzten Chlorbaryums zusammengestellt. Diese Gruppierungsweise wurde angewandt, weil die analytischen Bedingungen notwendigerweise ganz einheitlich waren und der anfängliche Zustand des Salzes die wichtigste Verschiedenheit bildete. Nachdem diese Aufgabe befriedigend gelöst war, blieb die genaue Ermittelung des wahren Endpunktes bei der Gay-Lussac'schen Methode als wichtigste Nebenfrage übrig, die während der Bestimmung des zweiten Verhältnisses entschieden werden muſste. Deshalb wurden die letzten vier Reihen nach der Titrationsmethode gruppiert.

Aus dem Verhältnis von Chlorbaryum zu Silberchlorid:

	Atomgewicht des Baryums O = 16.000
I. fünf Versuche, $BaCl_2$ an der Luft geglüht	= 137.428
II. drei Versuche, $BaCl_2$ in HCl geglüht . .	= 137.446
III. zwei Versuche, $BaCl_2$ nicht geglüht . .	= 137.444
	137.439

[1] Diese Probe Chlorbaryum wurde durch Glühen in einem Chlorwasserstoffstrom entwässert. Die Probe, deren Gewicht darunter in Klammern angegeben ist, wurde nicht geglüht; doch wurde das Gewicht des wasserfreien Salzes nach der Proportion 7.63356:6.50022 = 12.01793:x berechnet.

Aus dem Verhältnis von Chlorbaryum zu Silber:

I. fünf Versuche, zweite Methode von STAS .	= 137.419
II. drei Versuche, erste neue Methode . . .	= 137.445
III. vier Versuche, zweite neue Methode . . .	= 137.449
IV. zwei Versuche, dritte Methode von STAS .	= 137.445
	137.440

Vor der Besprechung dieser Mittelwerthe mag es angebracht in, die aus Brombaryum erhaltenen Resultate nochmals anzuführen. iese letzteren Resultate können in zwei Gruppen von je zwei eihen eingeteilt werden, wobei der wesentliche Unterschied zwischen n beiden Reihen von ihrer relativen Genauigkeit abhängt.

Aus dem Verhältnis von Brombaryum zu Silberbromid:

I. Versuche 3 bis 12	Ba = 137.424
II. Versuche 13 bis 19	Ba = 137.439
	137.431

Aus dem Verhältnis von Brombaryum zu Silber:

I. Versuche 3 bis 12	Ba = 137.422
II. Versuche 13 bis 19	Ba = 137.435
	137.428

Gesamtmittel aus den vier Gruppen **137.434**.

Die vier Gruppen, welche 11 Reihen und 49 Einzelresultate ıfassen, stimmen demnach im wesentlichen in dem Ergebnis erein, dafs das Atomgewicht des Baryums zwischen 137.42 und 7.45 liegt. Bei näherer Prüfung der Einzelheiten zeigt es sich, fs einzelne der Reihen vertrauenerweckender sind als andere. allgemeinen ist die erste Reihe jeder Gruppe beträchtlich weniger :trauenswürdig als die folgenden aus klaren Gründen. Die ersten ihen der ersten und zweiten Gruppe haben aufserdem noch den chteil, das sie dafs Opfer ziemlich unbefriedigender Methoden ren. Da die wahrscheinlichsten Fehler in jedem Falle darauf ızielen, das beobachtete Atomgewicht zu erniedrigen, so erscheint s Aufserachtlassen dieser niederen Resultate überhaupt als das .träglichste.

Aus den vertrauenswerteren Resultaten, welche übrig bleiben, nn man folgendes Mittel ziehen:

Aus dem Verhältnis	$BaCl_2:2AgCl$;	Ba = 137.445
" " "	$BaCl_2:Ag_2$;	Ba = 137.446
" " "	$BaBr_2:2AgBr$;	Ba = 137.439
" " "	$BaBr_2:Ag_2$;	Ba = 137.435
	Mittel	**137.441**

Dieses Mittel ist überhaupt nur wenig verschieden von dem Gesamtmittel aus allen Bestimmungen 137.434, und somit kann man beide Mittel ohne ernstlichen Fehler als Atomgewicht des Baryums annehmen. In der That ist bei der gegenwärtigen Lage der Chemie die dritte Dezimalstelle bei einem hohen Atomgewicht von geringer oder keiner Bedeutung, und die runde Zahl 137.44 genügt für das exakteste Arbeiten.

Ein ausgezeichneter Beweis für die Reinheit des Materials und die Genauigkeit des Arbeitens läfst sich in der Vergleichung der Gewichte von Silber und Chlorsilber finden. Unter jedesmaliger Auslassung der weniger genauen ersten Reihen möchte ich nochmals die folgenden Zahlen anführen:

II. $2AgCl:BaCl_2 = 100:x = 72.6563$
III. $2AgCl:BaCl_2 = 100:x = 72.6555$

Mittel 72.6559

II. $2Ag:BaCl_2 = 100:x = 96.524$
III. $2Ag:BaCl_2 = 100:x = 96.526$
IV. $2Ag:BaCl_2 = 100:x = 96.524$

Mittel 96.5247

Demnach $Ag:AgCl = 72.6559:96.5247$
$= 107.930:143.387$

Demgemäfs wird für das Atomgewicht des Chlors der Wert 35.457 gefunden, eine mit der von Stas auf einem anderen Wege gefundenen genau identische Zahl. Eine ähnliche Vergleichung der Gewichte des Silbers und Bromsilbers ist schon in der fünften Spalte der Tabelle auf Seite 470 von Band 3 dieser Zeitschrift aufgeführt worden.

Es bleibt nur noch übrig, diese Zahlen mit den älteren schon angeführten zu vergleichen. Offenbar verdienen alle für Baryum gefundenen Resultate, welche sich auf die Umwandlung von Chlorbaryum in Baryumsulfat gründen, sowie auch alle Resultate, bei denen das Krystallwasser eine Rolle spielt, kein Vertrauen. Die ungenügende Kenntnis hinsichtlich der Gay-Lussac'schen Methode, die Marignac und Dumas im Jahre 1858 handhabten, genügt völlig, um ihre unbefriedigenden und abweichenden Resultate zu erklären. Man sollte erwarten, das Verhältnis von Chlorbaryum zu Silberchlorid als von allen alten Verhältnissen am genauesten bestimmt vorzufinden, und in der That erhielt Turner auf diese Weise im Jahre 1829 ein sehr gutes Resultat (137.45). Andererseits war Marignac's einziges Resultat nach dieser Methode (137.14) viel zu

edrig. Die Beschreibung seiner Arbeit ist so wenig eingehend, ſs eine Vermutung über den Grund für diese Abweichung nicht ı Platze ist; eine solche Vermutung ist auch deshalb unnötig, eil ein einzelner Versuch nicht ins Gewicht fallen kann.

Das neue Resultat für das Atomgewicht des Baryums, auf die rschiedenen gegewärtig gebräuchlichen Normen bezogen, ist unten ıgegeben. Wie früher ist die mathematische Feststellung des vahrscheinlichen Fehlers" ausgelassen, weil dieser Fehler so gering t, daſs er keine Bedeutung besitzt.

Sauerstoff = 16.00, Baryum = 137.44
„ = 15.96, „ = 137.10
„ = 15.88, „ = 136.41.

Cambridge, Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1893.

Über Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure.

Von

CONRAD BANSA.

I. Mitteilung.

Der Phosphor verdankt bekanntlich seinen Namen der Eigenschaft, beim Liegen an der Luft weiſse, im Dunkeln leuchtende Nebel zu bilden. Schon sehr frühzeitig wurde die Ursache dieser Erscheinung in einem Oxydationsprozeſs des Phosphors gefunden, aber bis heute ist der hierbei statthabende chemische Vorgang nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt.

Im Jahre 1796 beschrieb zuerst PELLETIER[1] einen Apparat, mit dessen Hilfe er eine wässerige Lösung jener Oxydationsprodukte des Phosphors herzustellen imstande war. Die Untersuchung der so erhaltenen sauren Flüssigkeit, an der sich u. a. BERZELIUS,[2] DULONG,[3] THÉNARD,[4] FOURCROY und VAUQUELIN[5] und PAGELS[6] beteiligten, führte schliesslich allgemein zu der Ansicht, daſs dieselbe ein Gemisch von phosphoriger und Phosphorsäure in wässeriger Lösung darstelle.

Im Jahre 1877 gelang es aber THEODOR SALZER,[7] durch unvollständige Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit Soda das im Gegensatz zum phosphorigsauren und phosphorsauren Natrium schwerlösliche, vorzüglich krystallisierende saure Natriumsalz einer bis dahin gänzlich übersehenen und unbekannten Säure des Phosphors zu gewinnen. SALZER nannte diese neue Säure, die in der sauren Flüssigkeit neben phosphoriger und Phosphorsäure enthalten ist, „Unterphosphorsäure“.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen stellte SALZER einen im Prinzip dem PELLETIERschen ähnlichen Apparat zusammen, um

---

[1] CRELL, *Ann. Chim. Phys.* (1796) **2**, 447.

[2] BERZELIUS, 3. Orig.-Aufl. von WÖHLER (1833) **2**, 69. Derselbe, Ausg. von BLÖDE (1820) **1**, 625.

[3] *Ann. Chim. Phys.* **2**, 141.

[4] *Ann. Chim. Phys.* **85**, 326.

[5] Nach GMELIN, *Handb. der Chem.* 4. Aufl. (1844) **2**, 28 u. 29.

[6] *Journ. pr. Chem.* **69**, 24.

[7] *Lieb. Ann.* (1877) **187**, 322; (1878) **194**, 28; (1882) **211**, 1; (1885) **232**, 114 u. 271.

ie Oxydation des Phosphors zu Unterphosphorsäure und das Auf-
ıngen des Oxydationsproduktes in Wasser unter möglichst günstigen
'mständen vornehmen zu können. Er gewann die freie Säure in
ässeriger Lösung, indem er deren Bleisalz mit Schwefelwasserstoff,
ler das saure Baryumsalz mit Schwefelsäure zersetzte, erforschte
ie wesentlichsten Eigenschaften der neuen Säure, gab einige Me-
ıoden zur Erkennung und zur quantitativen Bestimmung derselben
n und stellte ihre Zusammensetzung fest. Er gelangte so zu der
'ormel $H_4P_2O_6$ und zu der wahrscheinlichen Strukturformel:

```
    OH   OH              OH OH
    |    |               |  |
 O=P—O—P      oder    O=P—P=O,
    |    |               |  |
    OH   OH              OH OH
```

on denen er der ersteren den Vorzug giebt.

Die Unterphosphorsäure ist demnach eine vierwertige Säure, die
ıan sich durch Zusammentreten eines Moleküls phosphoriger Säure
it einem Molekül Orthophosphorsäure unter Abspaltung von 1 Mo-
'kül Wasser entstanden denken kann, entsprechend der Bildung
on Pyrophosphorsäure aus 2 Molekülen Orthophosphorsäure.

Schliefslich beschrieb SALZER eine ganze Reihe unterphosphor-
ıurer Salze, und zwar 5 Kaliumsalze von verschiedenem Säure-
ehalt, ebenso 5 Natriumsalze, 3 Ammonium-, 2 Baryum-, 2 Cal-
um-, 2 Magnesiumsalze, 1 Silber- und 1 Bleisalz.

Seit den grundlegenden Untersuchungen SALZERS sind die Unter-
ıosphorsäure und ihre Salze von verschiedenen Chemikern ein-
'hend studiert worden. Im folgenden gebe ich eine Übersicht über
e mir bekannten einschlägigen Veröffentlichungen.

J. CORNE [1] stellte Unterphosphorsäure durch Oxydation von
ıosphor mit Kupfernitrat dar.

J. PHILIPP [2] gewann Silbersubphosphat aus Phosphor, verdünnter
lpetersäure und Silbernitrat.

A. SÄNGER [3] stellte verschiedene Ester der Unterphosphorsäure
r, um die Molekulargröfse derselben festzustellen. Dieser Zweck
ırde jedoch nicht erreicht, da sich die dargestellten Ester als nicht
chtig und bei höherer Temperatur leicht zersetzlich erwiesen. Er
ıd eine neue Bildungsweise von Unterphosphorsäure aus Silber-

[1] *Journ. Pharm. Chim.* [5] **6**, 123; Auszug im *Chem. Centrbl.* (1882) **611.**

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1883) **16**, 749.

[3] *Lieb. Ann.* (1885) **232**, 1.

nitrat und phosphoriger Säure und beschrieb ein krystallisiertes Hydrat derselben $H_4P_2O_6 + H_2O$.

A. JOLY wiederholte einige der Versuche SALZERS, wobei er im wesentlichen zu denselben Resultaten gelangte.[1] Er untersuchte eingehend die Bildung des Mono- und Dibaryumsubphosphates und gewann ersteres direkt aus der ursprünglichen sauren Flüssigkeit, indem er dieselbe mit $^1/_4$ der Menge Baryumcarbonat versetzte, die zur Neutralisation der Flüssigkeit nötig wäre. Es krystallisiert dann nur Monobarymsubphosphat aus, während phosphorsaures und phosphorigsaures Baryum gelöst bleiben.[2] Er stellte ferner durch Verdunsten einer wässerigen Unterphosphorsäurelösung im Vakuum zwei krystallisierte Hydrate der Unterphosphorsäure, ein „normales" und ein „sekundäres", $H_4P_2O_6$ und $H_4P_2O_6 + 2H_2O$, dar,[3] studierte deren thermisches Verhalten beim Lösen in Wasser, ihre Neutralisationswärme gegen Sodalösung[4] und ihre Zersetzung bei höherer Temperatur unter verschiedenen Bedingungen.[5] Das von SÄNGER beschriebene Hydrat hält er für ein Gemisch seiner beiden Hydrate.

P. DRAWE[6] verbesserte die SALZERsche Darstellungsweise der Unterphosphorsäure, indem er die weifsen Nebel nicht in Wasser, sondern in Natriumacetatlösung auffing. Auf diese Weise erhielt er direkt das Dinatriumsubphosphat, und die Ausbeute an Unterphosphorsäure wurde weit gröfser, da die Lösung des Natriumsalzes im Gegensatz zu der freien Säure durchaus beständig ist. Er prüfte die Darstellungsweise von CORNE, fand sie aber weniger vorteilhaft, als die nach SALZER. Schliefslich vervollkommnete er die von SALZER herrührende titrimetrische Methode zur Bestimmung der Säure mittels Kaliumpermanganat und beschrieb die neutralen Subphosphate des Nickels, Kobalts, Cadmiums, Kupfers und Zinks, sowie die neutralen Natriumdoppelsalze des Nickels, Kobalts und Cadmiums.

J. PALM[7] brachte einige neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der Strukturformel der Unterphosphorsäure und entschied sich für die zweite von SALZER aufgestellte Formel. Er stellte die neutralen

---

[1] *Compt. rend.* (1885) **101**, 1058.
[2] *Compt. rend.* (1885) **101**, 1148.
[3] *Compt. rend.* (1886) **102**, 110.
[4] *Compt. rend.* (1886) **102**, 259.
[5] *Compt. rend.* (1886) **102**, 760 u. 1065.
[6] Inaug.-Diss., Rostock 1888; Auszug: *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1888) **21**, 3401.
[7] Inaug.-Diss., Rostock 1890.

Subphosphate des Mangans, Berylliums, Eisenoxyds, Eisenoxyduls, Chroms, Aluminiums und Wismuts, sowie das neutrale Natriumdoppelsalz des Mangans dar.

AMAT[1] wendete die von H. ROSE für die phosphorige Säure empfohlene analytische Methode mittels Quecksilberchlorid mit Erfolg auf die Unterphosphorsäure an und machte nähere Angaben über die Titration der Unterphosphorsäure mit Kaliumpermanganat.

RAMMELSBERG[2] stellte das neutrale und das saure Lithiumsubphosphat und das neutrale und saure Thalliumsubphosphat dar, welches letztere ein Doppelsalz von Mono- und Dithalliumsubphosphat ist. In betreff der Baryumsalze fand er, daſs das neutrale Salz aus der Lösung in Säuren durch Ammoniak gefällt wird, und das saure aus der Lösung des neutralen in Salzsäure krystallisiert. Ferner untersuchte er die Subphosphate des Magnesiums und des Berylliums. Beim Erhitzen bei Luftausschluſs verwandeln sich nach seiner Angabe die wasserfreien neutralen Subphosphate ohne Gewichtsverlust in ein Gemisch von Pyrophosphat und Phosphormetall.

Meine Arbeit bezweckte die Darstellung von Kaliumdoppelsalzen der Unterphosphorsäure. Dieselbe wurde im Anorganischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt. Die krystallographischen Angaben verdanke ich Herrn Dr. W. MÜLLER, Assistent am Mineralogischen Institut derselben Hochschule.

Die folgenden Seiten enthalten die Beobachtungen, die ich bei der Bearbeitung dieses Gebietes machte.

Gewinnung des Ausgangsmaterials.

Das Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen bildete das Di- und Tetrakaliumsubphosphat.

Das Dikaliumsubphosphat läſst sich nicht, wie das entsprechende Natriumsalz, direkt aus den Oxydationsprodukten des Phosphors an der Luft gewinnen. Hier krystallisiert nach SALZER zuerst phosphorsaures Kalium aus, und in der Mutterlauge ist das unterphosphorsaure vom phosphorigsauren Salze nicht zu trennen.

SALZER empfiehlt daher, zur Darstellung desselben Monobaryumsubphosphat durch Kaliumsulfat zu zersetzen, und in dieser Weise habe ich auch mein gesamtes Kaliumsalz gewonnen.

---

[1] *Compt. rend.* (1890) **111**, 676.

[2] *Sitzungsb. kgl. preuſs. Akad.* (1891), 753. Abdruck im *Journ. pr. Chem.* N. F. (1892) **45**, 153.

Es wurde zunächst durch Oxydation des Phosphors bei beschränktem Luftzutritt und Auffangen der Dämpfe in einer Lösung von Natriumacetat Dinatriumsubphosphat hergestellt. Ich benutzte dazu anfangs den SALZER-DRAWEschen Apparat

Etwa 5—6 cm lange Phosphorstangen wurden zu je einer in weithalsige Fläschchen hereingestellt, um deren Hals je ein Bindfaden geschlungen war, und soviel einer 25 $^0/_0$igen Natriumacetatlösung hinzugegossen (ca 50 ccm), dafs die Phosphorstangen noch etwa 1 cm aus der Flüssigkeit hervorragten. Die Fläschchen wurden zu 7 Stück in irdene Töpfe gestellt, so dafs die freien Enden der Bindfäden über den Rand derselben fielen, und das Ganze mit einer Glasplatte bedeckt. Nachdem der Apparat einige Tage in einem kühlen Raume gestanden hatte, war der Boden der Fläschchen mit einer weifsen Krystallkruste bedeckt, und das aus der Flüssigkeit hervorragende Ende der Phosphorstangen zum gröfsten Teile oxydiert. Die Salzkrusten aus den Fläschchen wurden dann gesammelt, und die freie Essigsäure enthaltende Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Das so gewonnene Rohsalz wurde durch Umkrystallisieren aus 6 Teilen heifsen Wassers gereinigt. Bei der Neubeschickung des Apparates wurden dieselben Phosphorstangen wieder verwendet und, wenn sie schliefslich zu kurz geworden waren, auf Glasfüfse gesetzt, die aus einem kurzen Stück Verbrennungsrohr bestanden.[1]

Da ich aber ziemlich bedeutende Mengen von Dinatriumsubphosphat darstellen mufste, erwies sich die etwa wöchentlich wiederkehrende Neubeschickung des Apparates als recht lästig und zeitraubend. Aufserdem standen die Phosphorstangen in den Fläschchen, namentlich wenn sie durch Glasfüfse verlängert waren, recht unsicher. Ich gab deshalb dem Apparat folgende Form:

5—6 cm lange Phosphorstangen durchbohrte ich unter Wasser der Länge nach mit Hilfe einer langen, starken Stopfnadel, was ohne Schwierigkeiten gelang, wenn der Phosphor eine Weile in Wasser von gegen 40° gelegen hatte, und zog durch die Phosphorstangen Bindfäden, deren eines Ende durch einen Knoten gegen Durchgleiten gesichert war. Die freiden Enden der Bindfäden führte ich von innen nach aufsen durch die Löcher eines schwach konischen Porzellangefäfses mit siebartig durchlöchertem Boden und umgelegtem Rande, und auf der anderen Seite durch kleine Korkstopfen,

[1] Vergl. DRAWE, Inaug.-Dissert. Seite 12 ff.

so dafs die Fäden von denselben in jeder Lage festgehalten wurden, aber doch hin und her bewegt werden konnten. 20 Phosphorstangen wurden so an einem Porzellangefäfs befestigt, und die übrigen Löcher des letzteren bis auf etwa 10—15, welche der Luft Zutritt gewähren sollten, verstopft. Das Ganze wurde nun auf ein ca. 1 l einer 25 $^0/_0$igen Natriumacetatlösung enthaltendes cylindrisches Glasgefäfs von etwa demselben Durchmesser wie das Porzellangefäfs gestülpt, so dafs die Phosphorstangen in die Flüssigkeit hineinhingen, und die Bindfäden so weit durch die Korkstopfen gezogen, dafs jede Phosphorstange etwa 1 cm aus der Flüssigkeit hervorragte.

War der Apparat einmal in dieser Weise hergerichtet, so hatte ich, wenn der Phosphor bis auf den Flüssigkeitsspiegel oxydiert, und der Boden des Gefäfses mit einer Salzkruste bedeckt war, zur Neubeschickung des Apparates nichts weiter zu thun, als das Porzellangefäfs mit den daran hängenden Phosphorstangen auf ein anderes ähnliches, 1 l Natriumacetatlösung enthaltendes Glasgefäfs zu setzen und abermals die Fäden so weit durch die Korkstopfen zu ziehen, dafs jede Phosphorstange 1 cm aus der Flüssigkeit herausragte.

Ein anderer Vorteil dieser Anordnung beruht auf der von Salzer erwähnten Thatsache, dafs die Oxydation des Phosphors um so rascher vor sich geht, je mehr Phosphorstangen man in ein und demselben Raume der Oxydation unterwirft, wahrscheinlich infolge einer stärkeren Ozonisierung der Luft. In der That war der Phosphor bei meiner Anordnung in der Regel schon nach 3—4tägigem Stehen an einem kühlen Orte soweit oxydiert, wie in den Töpfen von Salzer nach einer Woche. Die Ausbeute an Unterphosphorsäure war anscheinend dieselbe. Eine Selbstentzündung des Phosphors, wie sie in den Salzerschen Töpfen nicht selten vorkommt, ist bei meinem Apparat, wenn er in einem kühlen Raume stand, niemals eingetreten, da sich derselbe von vornherein so stark mit weifsen Dämpfen füllte, dafs die Entzündung unmöglich gemacht wurde.

Das auf diese Weise gewonnene, durch Umkrystallisieren gereinigte Dinatriumsubphosphat $Na_2H_2P_2O_6 + 6$ aq. wurde nunmehr in das saure Baryumsalz der Unterphosphorsäure $BaH_2P_2O_6$ + 2 aq. übergeführt. Salzer giebt hierzu folgende Anweisung:

16 g Dinatriumsubphosphat werden in 1 l Wasser gelöst, 6 ccm Salzsäure (vom spez. Gew. 1.124) und dann eine Auflösung von

12 g Chlorbaryum in 120 ccm Wasser zugefügt. Nach 1—2 Tagen ist die Auskrystallisation beendet, worauf die Krystalle auf einem Filter gesammelt, kalt gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Allein ich erhielt auf diese Weise verschiedene Male gar keine Krystalle. Ich versuchte daher, die Lösung etwas einzudampfen. Hierbei schied sich ein weifses Pulver aus, das sich als Dibaryumsubphosphat $Ba_2P_2O_6$ erwies. Aus dem etwa $^2/_3$ des ursprüglichen Volumens betragenden Filtrat von diesem Niederschlag krystallisierte dann beim Erkalten Monobaryumsubphosphat in schönen, glänzenden Stängelchen aus.

In der Folge verwendete ich konzentriertere Lösungen, indem ich 144 g Dinatriumsubphosphat in 6 l Wasser unter Erwärmen löste und dazu 36 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.124) und dann eine heifse Lösung von 108 g $BaCl_2 + 2$ aq. in 720 ccm Wasser unter Umrühren hinzugofs und weiter umrührte, bis sich ein krystallinischer Niederschlag von $BaH_2P_2O_6 + 2$ aq. gebildet hatte, was bereits nach einigen Sekunden der Fall war. Der Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert, gewaschen und zwischen Filtrierpapier trocken geprefst. Das so erhaltene Präparat war durchaus rein. Da ich dasselbe zur Darstellung des Dikaliumsubphosphats ganz fein pulvern mufste, war es für mich auch vorteilhafter, es in dieser mikrokrystallinischen Form zu erhalten. 144 g Dinatriumsubphosphat lieferten auf diese Weise über 100 g Monobaryumsubphosphat.

Dieses Salz hätte, wie oben angeführt, nach Joly auch direkt aus den Oxydationsprodukten des Phosphors an der Luft gewonnen werden können, aber diese Methode setzt voraus, dafs man diese Oxydationsprodukte in Wasser, statt, wie ich es that, in Natriumacetatlösung auffängt, ein Verfahren, das nach Drawes Erfahrungen eine viel geringere Ausbeute an Unterphosphorsäure liefert.

Das Monobaryumsubphosphat wurde, genau nach Salzers Vorschrift, möglichst fein pulverisiert und gesiebt, und 10 Teile davon mit einer Auflösung von 5.22 Teilen Kaliumsulfat in 50 bis 60 Teilen Wasser in eine Flasche geschlemmt und unter öfterem Umschütteln so lange bei etwa 50° digeriert, bis eine herausgenommene Probe keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab. Diese Umsetzung des sauren unterphosphorsauren Baryums und schwefelsauren Kaliums zu schwefelsaurem Baryum und dem leicht löslichen unterphosphorsauren Kalium dauerte 2—4 Tage. Das Baryumsulfat wurde dann abfiltriert, und die Flüssigkeit zur Krystallisation ein-

gedampft. Beim Erkalten scheiden sich dann selbst aus kleinen Flüssigkeitsmengen sehr schöne, gut ausgebildete, grofse Krystalle von Dikaliumsubphosphat, teils alsPrismen mit 3 Mol. Krystallwasser, teils als schiefrhombische Tafeln mit 2 Mol. Wasser aus.

Dieselben lösen sich in 3 Teilen kalten und in 1 Teil heifsen Wassers; allein ich erhielt niemals eine ganz klare Lösung, dieselbe zeigte vielmehr stets eine geringe Trübung, die ich durch mehrfaches Filtrieren durch ein dichtes Filter beseitigte. Beim längeren Stehen, auch in verschlossener Flasche, bildete sich meistens in der so geklärten Lösung des Dikaliumsubphosphats wiederum eine geringe Trübung, die sich auf dem Boden der Flasche absetzte. Dieselbe war aber zu gering, um untersucht werden zu können; ich mufste sie daher unberücksichtigt lassen. Auch SALZER hatte in der Lösung des Tetranatriumsubphosphats eine derartige Trübung beobachtet und dieselbe auf Spuren von Calciumsubphosphat zurückgeführt. Diese Erklärung dürfte wohl auch für meine Lösung zutreffen.

Das Tetrakaliumsubphosphat ist ebenfalls bei weitem nicht so einfach darzustellen, wie das entsprechende Natriumsalz, da es nicht wie jenes in Wasser verhältnismäfsig schwer löslich ist (1:50 in kaltem Wasser), sondern vielmehr an der Luft zerfliefst.

Das Kaliumkarbonat zerlegt das Dikaliumsubphosphat nur bis zur Bildung von Trikaliumsubphosphat.

SALZER löst 1 Molekül des zweiviertelsauren Salzes mit 2 Molekülen Kalihydrat in Wasser, dampft zur Syrupdicke ein und bringt dann die Masse in den Exsikkator. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer nadelförmigen Krystallmasse, die, zwischen Fliefspapier geprefst und in $^1/_4$ Wasser gelöst, beim freiwilligen Verdunsten schöne rhombische Tafeln giebt.

Aber dieser letzte Umstand des „freiwilligen Verdunstens“ macht dies Verfahren für die Darstellung gröfserer Mengen so unbequem, dafs ich auf andere Weise zum Ziele zu kommen versuchte, und zwar durch eine entsprechende Umsetzung von Dibaryumsubphosphat mit Kaliumsulfat, wie bei der Darstellung des sauren Salzes. Aus den Mutterlaugen des Monobaryumsubphosphats fällte ich, der Angabe RAMMELSBERGS entsprechend, mit Ammoniak neutrales unterphosphorsaures Baryum und digerierte dieses in fein gepulvertem Zustande mit der berechneten Menge Kaliumsulfatlösung. Aber ich hatte damit keinen Erfolg. Denn nachdem die Flüssigkeit einige Zeit auf das darin suspendierte Baryumsalz eingewirkt

hatte, war in derselben zwar Unterphosphorsäure nachzuweisen, die Reaktion blieb aber bald stehen, und die Menge der in Lösung gegangenen Unterphosphorsäure vermehrte sich nicht mehr. Es scheint hier also ein Gleichgewichtszustand einzutreten, indem die Umsetzung gleichzeitig auch im entgegengesetzten Sinne verläuft, ähnlich wie Baryumkarbonat durch eine Lösung von Kaliumsulfat ebenfalls nicht vollständig zersetzt wird. Durch Anwendung von Lösungen von verschiedener Konzentration und Digestion bei verschiedenen Temperaturen liefs sich nichts an diesem Verhalten ändern.

Schliefslich mufste ich mich damit begnügen, das Tetrakaliumsubphosphat in Lösung zu erhalten, indem ich eine abgewogene Menge bei 100° entwässerten Dikaliumsubphosphats in Wasser löste und mit der berechneten Menge kaliumkarbonatfreier Kalilauge von bekanntem Gehalt versetzte.

Auch hier erhielt ich nie eine ganz klare Lösung, und wenn ich sie durch Filtrieren geklärt hatte, bildete sich beim Stehen wieder eine geringe Trübung.

Allgemeines über die Bildung von Doppelsalzen der Unterphosphorsäure aus Alkalisubphosphaten und Schwermetallsalzen und deren Analyse.

Drawe und Palm hatten ihre Natriumdoppelsalze sämtlich aus dem neutralen unterphosphorsauren Natrium dargestellt. Dieselben waren sämtlich nach der allgemeinen Formel $Me^{II}_2P_2O_6 + Na_4P_2O_6 + x\,aq.$ oder $Me^{II}Na_2P_2O_6 + x\,aq.$ zusammengesetzt. Von dem Verhalten der Dinatriumsubphosphatlösung gegen die Lösungen von Schwermetallsalzen giebt Drawe an, dafs er damit stets nur die nadelförmigen Krystalle des normalen Schwermetallsubphosphats erhalten habe, auch bei Anwendung eines grofsen Überschusses von Dinatriumsubphosphat. Ich kann diese Beobachtung bestätigen.

Anders verhält sich das Dikaliumsubphosphat gegen Nickel-, Kobalt-, Cadmium-, Zink-, Mangan- und Kupferlösungen. Mit diesen erhält man, je nachdem man das Dikaliumsubphosphat oder das Schwermetallsalz im Überschusse anwendet, Niederschläge von verschiedener Krystallform und Zusammensetzung. Die mit einem Überschufs von Schmermetallsalz entstehenden Niederschläge bilden mikroskopische Nadeln oder anscheinend amorphe Pulver und sind die normalen Subphosphate der Schwermetalle, von der Formel $Me^{II}_2P_2O_6 + x\,aq.$

Die anderen zeigen verschiedene Krystallformen und sind Doppelsalze von saurem Kaliumsubphosphat mit den für sich nicht bekannten sauren Subphosphaten der Schwermetalle, entsprechend der allgemeinen Formel $Me^{II}H_2P_2O_6 + xK_2H_2P_2O_6 + y\,aq.$, wobei x gleich 1 oder 3 ist. Da ich die Schwermetalle stets als Sulfate verwendete, läſst sich die Entstehung dieser Doppelsalze durch folgende allgemeine Formel darstellen:

$$Me^{II}SO_4 + (x+1)K_2H_2P_2O_6 = [Me^{II}H_2P_2O_6 + xK_2H_2P_2O_6] + K_2SO_4.$$

Von derartigen Verbindungen habe ich sechs, nämlich die des Nickels, Kobalts, Cadmiums, Zinks, Mangans und Kupfers dargestellt.

Analoge Natriumverbindungen sind nicht bekannt.

Das Tetrakaliumsubphosphat verhält sich gegen Lösungen von Kobalt- und Nickelsulfat ganz analog dem Tetranatriumsubphosphat. Mit einem Überschuſs des Schwermetallsalzes erhält man die normalen Subphosphate des Kobalts und Nickels, mit einem Überschuſs von Subphosphat Doppelsalze von der Formel $Me^{II}K_2P_2O_6 + x\,aq.$, entsprechend der Gleichung:

$$Me^{II}SO_4 + K_4P_2O_6 = Me^{II}K_2P_2O_6 + K_2SO_4.$$

Alle diese Salze lösen sich leicht in Salzsäure und in Salpetersäure. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen. In verdünnter Schwefelsäure lösen sie sich leicht, es bleibt aber stets eine geringe Trübung zurück, die auch beim Erhitzen nicht verschwindet. In Essigsäure sind sie unlöslich.

Auf wesentlich andere Weise als bei den obigen Doppelsalzen gelangte ich schlieſslich zu einem neutralen Kalium-Natrium-Subphosphat.

Analytische Methoden.

Für die quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure hat Salzer ein maſsanalytisches Verfahren mittels Kaliumpermanganatlösung angegeben, das von Drawe weiter ausgebaut worden ist. Ich habe mich genau an die Angaben des letzteren gehalten.

Der Titer der Permanganatlösung wurde mit Oxalsäure gestellt, und die Titration derart vorgenommen, daſs eine abgewogene Menge des ganz fein gepulverten Salzes in heiſsem, gut ausgekochtem Wasser aufgeschwemmt, und dann Kaliumpermanganat im Überschuſs zugegeben wurde. Nachdem die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt war, wurde verdünnte Schwefelsäure, oder, da die Salze in Salpetersäure leichter löslich sind, besser Salpetersäure hinzugefügt, worauf sich die Flüssigkeit heller färbte, und der Überschuſs von

Permanganat zum Teil als Manganhyperoxydhydrat ausschied. Dieser Überschufs wurde durch eine abgemessene Menge Oxalsäurelösung von bekanntem Titer wieder reduziert, und die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert. Eine direkte Titration der Unterphosphorsäure mit Permanganatlösung ist nämlich nicht genau ausführbar, da die Entfärbung der letzteren nicht rasch genug vor sich geht, um eine scharfe Beobachtung der Endreaktion zu gestatten. Ferner mufs die Unterphosphorsäure möglichst kurze Zeit mit der zuzusetzenden Schwefel- oder Salpetersäure in Berührung gelassen werden, da sie von diesen Säuren in Pyrophosphorsäure und phosphorige Säure zerlegt wird. Die Salpetersäure nimmt, wie SALZER gefunden hat, während der Titration keinen Anteil an der Oxydation der Unterphosphorsäure.

Das Kalium wurde in den meisten Fällen nach dem von DRAWE für die Natriumdoppelsalze angewandten Verfahren durch eine einzige Operation von Schwermetall und der Säure getrennt: Eine abgewogene Menge des Salzes wurde zweimal mit bromhaltiger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, wodurch die Unterphosphorsäure vollstandig in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Der Rückstand wurde mit heifsem Wasser aufgenommen, und durch Kochen mit überschüssigem Atzbaryt Phosphorsäure und Schwermetall gleichzeitig ausgefällt. Das Filtrat davon wurde durch verdünnte Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt befreit, das schwefelsäurehaltige Filtrat eingedampft, und der Rückstand durch Glühen in einer Platinschale, zuletzt unter Zusatz von etwas festem Ammoniumkarbonat, in neutrales Kaliumsulfat verwandelt und als solches gewogen. Nur beim Zinksalz war diese Methode nicht anwendbar.

Die Schwermetalle, aufser Zink und Mangan, wurden nach den Vorschriften von RÜDORFF[1] elektrolytisch bestimmt.

Der Gehalt an Krystallwasser wurde aus der Differenz berechnet.

Das Nähere über Darstellung, Verhalten und Zusammensetzung meiner Doppelsalze findet sich im speziellen Teile angegeben.

Saure Doppelsalze.

$$Me^{II}H_2P_2O_6 + xK_2H_2P_2O_6 + y\,aq.$$

Die von mir dargestellten sauren unterphosphorsauren Doppelsalze des Kaliums mit den Schwermetallen zersetzen sich sämtlich

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 3. 197. 695.

leicht mit Wasser, wobei das neutrale Schwermetallsubphosphat entsteht. Am leichtesten zersetzen sich die Doppelsalze des Zinks, Kupfers und Cadmiums, in geringerem Maſse die des Nickels und Kobalts, am wenigsten das des Mangans.

Diese Eigenschaft meiner Doppelsalze machte ihre Reindarstellung ganz besonders schwierig. Anfangs benutzte ich Lösungen von Dikaliumsubphosphat und von Schwermetallsulfaten, die in 100 ccm eine Anzahl von Grammen des Salzes enthielten, welche ungefähr dem zwanzigsten Teil ihres Molekulargewichtes entsprach. Zu einem sehr bedeutenden Überschuſs von Dikaliumsubphosphatlösung lieſs ich bei gewöhnlicher Temperatur die andere Lösung langsam hinzufließsen. Die auf diese Weise entstehenden krystallinischen Niederschläge wurden abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Die Analyse der auf unglasiertem Porzellan getrockneten Niederschläge ergab aber dann meist ungenaue Resultate, und im Mikroskop zeigten sich die Krystalle stark angegriffen und oft mit feinem amorphen Pulver oder winzigen Nädelchen untermischt.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, dieser Zersetzung der Doppelsalze durch das Wasser der Lösungen und durch das Waschwasser vorzubeugen, fand ich schlieſslich bei der Darstellung des Kupfersalzes, welche mir besondere Schwierigkeiten bereitete, daſs die Krystalle von einer konzentrierten Lösung von Dikaliumsubphosphat durchaus nicht angegriffen werden.

Wurden einige gut ausgebildete Krystalle des Doppelsalzes auf dem Objektglase eines Mikroskops mit einigen Tropfen Wasser benetzt, so zerfielen sie in kurzer Zeit vollständig zu einem amorphen Pulver, und gleichzeitig schieden sich feine Nädelchen aus. Mit einer konzentrierten Dikaliumsubphosphatlösung in Berührung gebracht, blieben sie dagegen ganz unverändert.

Andererseits verwandelten sich die Prismen des normalen Nickelsubphosphats in Berührung mit einer konzentrierten Dikaliumsubphosphatlösung allmählich in die tafelförmigen Krystalle des Doppelsalzes. Besonders lehrreich war folgende Beobachtung, die ich beim Zinksalz machte. Einige Krystalle des Doppelsalzes wurden auf dem Objektglas mit konzentrierter Dikaliumsubphosphatlösung übergossen. Sie blieben vollständig unverändert. Nach Verdünnung der Subphosphatlösung mit etwas Wasser zerfielen sie in wenigen Sekunden zu amorphem Pulver. Als aber nach einiger Zeit die Lösung durch Verdunsten wieder konzentrierter geworden war, schieden sich wieder eine groſse Anzahl der tafelförmigen Krystalle aus.

Auf Grund dieser Beobachtungen verwendete ich in der Folge konzentriertere Lösungen. Die Bildung des Doppelsalzes geht dann in der Weise von statten, dafs beim Vermischen der beiden Lösungen zuerst normales Schwermetallsubphosphat entsteht, welches dann unter dem Einflusse des überschüssigen Dikaliumsubphosphats und der frei gewordenen Unterphosphorsäure in das Doppelsalz übergeht. Dieser Vorgang läfst sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

I. $2Me^{II}SO_4 + 4K_2H_2P_2O_6 = Me^{II}_2P_2O_6 + 2K_2H_2P_2O_6 + H_4P_2O_6 + 2K_2SO_4$.

II. $Me^{II}_2P_2O_6 + 2K_2H_2P_2O_6 + H_4P_2O_6 = 2(Me^{II}H_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6)$.

Äufserlich machten sich diese beiden Stadien der Reaktion, besonders beim Cadmium, Zink, Mangan und Kupfer, dadurch bemerkbar, dafs erst ein dicker amorpher Niederschlag entstand, der dann allmählich unter beträchtlicher Volumverminderung krystallinisch wurde. Bei Anwesenheit von zu viel Wasser verläuft die Gleichung II gleichzeitig auch im umgekehrten Sinne, so dafs der Niederschlag dann aus einem Gemisch des Doppelsalzes und des normalen Schwermetallsubphosphats besteht.

Die Niederschläge wurden ohne Auswaschen auf unglasiertem Porzellan getrocknet. Ein geeignetes Mittel zum Auswaschen derselben habe ich nicht finden können. Von Alkohol oder Eisessig werden die Doppelsalze zwar nicht angegriffen, in diesen ist aber auch das Dikaliumsubphosphat unlöslich.

Die starke zersetzende Wirkung des Wassers auf diese Doppelsalze dürfte wohl auch der Grund dafür sein, dafs mit Dinatriumsubphosphat bisher keine ähnlichen Verbindungen dargestellt werden konnten. Denn bei der Schwerlöslichkeit dieses Natriumsalzes ist es nicht möglich, es in Lösungen zu verwenden, deren Salzgehalt genügend wäre, um die sofortige Zersetzung der etwa entstehenden Doppelsalze durch das Wasser der Lösung zu verhindern.

Die Versuche, die ich anstellte, um das Verhalten meiner Doppelsalze bei höherer Temperatur zu erforschen, ergaben keine völlig klaren Resultate. Ich kann darüber nur folgendes mitteilen:

Beim Erhitzen an der Luft auf höhere Temperatur verlieren meine Doppelsalze Wasser, und zwar zum Teil schon bei 100°, zum Teil erst bei viel höherer Temperatur. Dann findet eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft statt. Da aber diese Aufnahme von Sauerstoff teilweise schon gleichzeitig mit der Abgabe von Wasser stattzufinden scheint, stimmten die gefundenen Zahlen nur schlecht mit den für den Wasserverlust berechneten überein.

Man sollte nun zunächst die Bildung von sauren Pyrophosphaten varten, nach der Gleichung:

$$Me^{II}H_2P_2O_6 + xK_2H_2P_2O_6 + (x+1)O = Me^{II}H_2P_2O_7 + xK_2H_2P_2O_7.$$

Durch die Zahlenergebnisse meiner Versuche wird aber diese nahme nur mangelhaft, zum Teil gar nicht bestätigt. Bei weiterer höhung der Temperatur müfsten Metaphosphate entstehen, nach Gleichung:

$$Me^{II}H_2P_2O_7 + xK_2H_2P_2O_7 - (x+1)H_2O = Me^{II}(PO_3)_2 + 2xKPO_3.$$

In der That bildeten die durch allmähliche Erhöhung der Temıtur bis schliefslich zur Glühhitze erhaltenen Schmelzen klare ser, welche in kalter Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff ı Schwermetall befreit und zur Bindung der Salzsäure mit überissigem Natriumacetat versetzt, Eiweifslösung koagulierten. Aber h hier stimmten die Zahlen nur mangelhaft mit der Gleichung. scheinen hier noch andere, nicht bekannte Nebenreaktionen stattnden, die durch die näheren Umstände, unter denen der Verı angestellt wird, bedingt werden. Hiermit stimmt auch überein, ich bei obigen Versuchen manchmal Phosphorwasserstoff-Geruch rnehmen konnte, in anderen Fällen wieder nicht, und dafs ich Wiederholung desselben Versuches am selben Körper verschiedene ulate erhielt.

Ich erinnere hier daran, dafs auch die früher von anderer Seite estellten entsprechenden Versuche keinen völlig genügenden Aufufs über diese Verhältnisse geben konnten.

Werden die Salze bei Luftzutritt auf dem Deckel eines Porzellanels über einem Brenner rasch erhitzt, so entweicht Wasserstoff, unter lebhaftem Aufschäumen verbrennt. Stets konnte hierbei Auftreten von Phosphorwasserstoff durch den Geruch festgestellt len.

Die Ergebnisse meiner Analysen dieser Doppelsalze gaben zwar s vollkommen sicheren Aufschlufs über das Verhältnis von $K : P_2O_6$ in denselben, der Gehalt an Krystallwasser war aber, al bei den 4 Salzen $Me^{II}H_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + y\,aq.$ nur sehr ver mit Sicherheit festzustellen, da bei dem aufserordentlich en Molekulargewicht dieser Verbindungen (beim Zinksalz z. B. 9) der Unterschied von einem Molekül Krystallwasser von zu ngem Einflufs auf die prozentische Zusammensetzung des Salzes ist.

Ich liefs mich bei der Feststellung desselben von folgenden ägungen leiten:

Wenn ich die Niederschläge, wie ich es anfangs that, mit

Wasser ausgewaschen hatte, so konnte infolge der zersetzenden Wirkung des Wassers dem Doppelsalze normales Schmermetallsubphosphat beigemengt sein, welches bedeutend mehr Schwermetall und bedeutend weniger Säure enthält als das Doppelsalz. Ich mufste dann darauf gefafst sein, zu viel Schwermetall und zu wenig Säure zu finden. Bei den nicht ausgewaschenen Niederschlägen hingegen war die Möglichkeit vorhanden, dafs beim Absaugen derselben auf unglasiertem Porzellan etwas Dikaliumsubphosphat auskrystallisiert und dem Doppelsalze beigemengt geblieben war. Dieser Umstand mufste zwar bei der Bestimmung des Schwermetalls zu niedrige Zahlen für den Gehalt an demselben zur Folge haben, konnte aber die Zahlen für P_2O_6 nur unwesentlich beeinflussen, da der Gehalt des Dikaliumsubphosphats an P_2O_6 (54.07 $^0/_0$ bei 3 aq.; 57.61 $^0/_0$ bei 2 aq.) von demjenigen meiner Salze nur wenig verschieden ist. Diese letzteren Zahlen waren daher am zuverlässigsten und mufsten bei der Beurteilung des Krytallwassergehaltes ausschlaggebend sein. Wegen des grofsen Gehalts dieser Doppelsalze an Säure macht sich ferner bei der Berechnung des Gehaltes an P_2O_6 der Unterschied für eine Annahme von einem Molekül Wasser mehr oder weniger viel deutlicher bemerkbar, als bei der Berechnung des Kalium- und Schwermetallgehaltes.

Einen weiteren Anhaltspunkt boten die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung. Bei derselben erwiesen sich nämlich die Krystalle des Nickel-, Kobalt-, Zink- und Kupfersalzes als isomorph. Es mufste ihnen daher auch eine analoge Konstitution zukommen. Die Doppelsalze des Cadmiums und Mangans zeigen hingegen Krystallformen, die sowohl unter sich, wie von denen der 4 obigen Salze verschieden sind. Dieses stimmte mit dem Ergebnis meiner Analysen durchaus überein.

Eine eingehendere Beschreibung der einzelnen Salze, in der Reihenfolge, wie ich sie dargestellt habe, ist in der folgenden Mitteilung gegeben.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1894.

Über Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure.

Von

CONRAD BANSA.

II. Mitteilung.

Saure Doppelsalze. Spezieller Teil.

1. Saures Nickelkaliumsubphosphat.

Zu 80 ccm einer Lösung von Dikaliumsubphosphat, welche etwa g $K_2H_2P_2O_6 + 2(3)$ aq. enthielten, liefs ich bei Zimmertemperatur ıe Lösung von 4 g Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7$ aq.) in etwa 30 ccm asser aus einer Pipette unter Umrühren langsam hinzufliefsen. Es tstand zunächst nur ein sehr geringer grüner Niederschlag, der h aber beim Stehen stark vermehrte. Nach 1—2 Tagen wurde r schön krystallinische Niederschlag abfiltriert, nur ganz wenig t kaltem Wasser gewaschen und auf unglasiertem Porzellan ge- ıcknet. Später zog ich es vor, den Niederschlag gar nicht aus- waschen. Das Filtrat war farblos und enthielt nur Spuren von ckel.

Läfst man Dikaliumsubphosphat auf einen Überschufs von Nickel- fat einwirken, so erhält man die Nadelbüschel des normalen Nickel- ɔphosphates. Die Temperatur spielt hier keine wesentliche Rolle. ich die Lösungen eiskalt, bei Zimmertemperatur oder in der ıdhitze zusammenbrachte, war für die Entstehung des normalen lzes oder des Doppelsalzes ohne Bedeutung. Es kam nur darauf , welches Salz im Überschusse angewendet wurde. Werden die sungen heifs zusammengebracht, so fällt sofort ein dicker, grün- ber, amorpher Niederschlag aus, der nach einiger Zeit unter ırker Volumverminderung rein grün und krystallinisch wird. Ebenso rden die krystallinischen Niederschläge von normalem Nickelsub- osphat sowohl, als vom Doppelsalz, beim Erhitzen in der Lösung, der sie erzeugt wurden, grüngelb und amorph, um beim Erkalten ɜder die ursprüngliche Krystallform anzunehmen.

In dem grüngefärbten Filtrat des mit einem Überschufs von ckelsulfat dargestellten Niederschlages erzeugte Natriumacetat- ung eine amorphe, grüngelbe Fällung, die ebenso aussah wie mit heifsen Lösungen entstehende Niederschlag und nach kurzer it krystallinisch wurde. Im Mikroskop stellte derselbe grofse,

dünne, schön ausgebildete, sechseckige Tafeln dar, und bei der Analyse erwies er sich als das von DRAWE beschriebene Nickel-Natriumsubphosphat $Ni_2P_2O_6 + Na_4P_2O_6 + 24 aq$. Mit Kaliumacetat entstand ein zuerst ebenso aussehender Niederschlag, der nach längerer Zeit krystallinisch wurde. Dies war aber kein Kaliumdoppelsalz, sondern gewöhnliches normales Nickelsubphosphat in hübschen und sehr reinen Prismen.

Zur Analyse des Salzes wurde die Säure titriert, das Nickel elektrolytisch aus einer mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak und Natriumsulfat versetzten Lösung in Schwefelsäure gefällt, das Kalium in der im allgemeinen Teile angegebenen Weise bestimmt.

	Gefundene Prozente				Ber. Procente für $NiH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15 aq.$[1]
	I.		II.		
Ni	5.35	5.03	4.64	4.62	4.90
K	19.64		20.36		19.45
P_2O_6	51.75	52.03	52.32	52.33	52.54
H					0.67
aq.					22.44
					100.00

Die Resultate unter I beziehen sich auf den mit Wasser ausgewaschenen, die unter II auf den nicht ausgewaschenen Niederschlag.

Dieses Salz ist also eine Verbindung von 1 Molekül des sauren unterphosphorsauren Nickels mit 3 Molekülen Dikaliumsubphosphat, und müſste nach der von SALZER vorgeschlagenen Bezeichnungsweise

„Mononickelhexakaliumtetrasubphosphat"

genannt werden.

Beim Liegen im Exsikkator über Schwefelsäure verlor das Salz Wasser. Nach mehreren Monaten war das Gewicht noch nicht konstant geworden. Das Salz wurde dabei gelblich. Auch bei 70° verlor es nur sehr langsam Wasser. Nach 2stündigem Erhitzen auf 100° im Luftbade war es rein gelb und hatte alles Krystallwasser verloren. Bei dieser Temperatur tritt aber schon eine Oxydation ein, denn nach weiterem Erhitzen auf 100° nahm das Gewicht

[1] Zum Vergleich gebe ich hier die für 14 aq. und für 16 aq. berechneten Zahlen:

14 aq.: 4.98 % Ni; 19.75 % K; 53.33 % P_2O_6; 0.67 % H; 21.27 % aq.

16 aq.: 4.83 % Ni; 19.16 % K; 51.76 % P_2O_6; 0.66 % H; 23.59 % aq.

ebenso bei 125—140°. Nach 4 stündigem Erhitzen auf ıeratur war es geschmolzen und hatte 18.01 % seines hen Gewichtes verloren. Wäre $Ni_2H_2P_2O_7 + 3K_2H_2P_2O_7$ so hätte der Gewichtsverlust 17.12 % betragen müssen. bis zur Glühhitze nahm das Gewicht wieder ab. Nach Erhitzen auf 200° war die Schmelze blasig und begann werden, bei 250—300° wurde sie ganz schwarz. Nach lühen über einem Brenner und zuletzt am Gebläse verch dieselbe schlieſslich in ein gelbes Glas, das mit einem Netz überzogen schien. Es hatte nunmehr 23.46 % des hen Gewichtes verloren. Eine Umwandlung in Metaphoseinen Gewichtsverlust von 23.11 % ergeben müssen.

2. Saures Kobaltkaliumsubphosphat.

erstellung des Kobaltdoppelsalzes benutzte ich eine Lö-Kobaltammoniumsulfat, die in 100 ccm $12^1/_2$ g $CoSO_4$ + 6 aq. enthielt. Das Verhalten dieser Lösung zu der bphosphatlösung war in jeder Beziehung dem der Nickel- ; durchaus analog.

ı davon wurden bei gewöhnlicher Temperatur unter Um-30 ccm einer 25 %igen Lösung von Dikaliumsubphosphat Nach einiger Zeit entstand ein hellrosa gefärbter, krystal-ederschlag, der nach vollständiger Entfärbung der darüber Flüssigkeit abfiltriert, mit möglichst wenig kaltem Wasser besser gar nicht ausgewaschen und auf unglasiertem Por-ocknet wurde.

alyse wurde genau in der beim Nickel angegebenen Weise durch- Färbung der Flüssigkeit ist hier bei der Titration der Säure sehr Flüssigkeit wurde daher vor dem Zurücktitrieren der überschüsıre mit einigen Tropfen Nickelsulfatlösung entfärbt.

	Gefundene Prozente		Berechnete Prozente für $CoH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6$ + 15 aq.
	4.82	4.80	4.90
	19.40	20.21	19.45
	52.33	52.55	52.54
			0.67
			22.44
			100.00

Dies Salz ist also

„Monokobalthexakaliumtetrasubphosphat“

und hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das oben beschriebene Nickelsalz.

Im Exsikkator über Schwefelsäure verliert dasselbe langsam Wasser und wird dabei bläulich. Nach 2stündigem Erhitzen im Luftbade auf 100° hatte das nunmehr rein violette Salz alles Wasser verloren. Auch hier findet schon bei dieser Temperatur eine teilweise Oxydation statt, die eine Gewichtszunahme veranlaſst. Diese hatte nach 4stündigem Erhitzen auf 150°, wobei das Salz schmolz, ihr Maximum erreicht. Der gesamte Gewichtsverlust betrug dann 18.54 % des ursprünglichen Gewichtes (berechnet für Pyrophosphat 17.12 % Verlust). Bei 200—300° wurde es unter Gewichtsverminderung schwarz und verwandelte sich in der Glühhitze ohne Gewichtsänderung in ein klares, violettes Glas, welches gegen das ursprüngliche Gewicht einen Verlust von 22.54 % aufwies. (Berechnet für Metaphosphat 23.11 % Verlust).

3. Saures Cadmiumkaliumsubphosphat.

Das durch Vermischen einer überschüssigen Dikaliumsubphosphatlösung mit Cadmiumsulfatlösung als weiſser krystallinischer Niederschlag entstehende Doppelsalz wird von Wasser so leicht zersetzt, daſs es mir lange nicht gelingen wollte, dasselbe in genügend reinem Zustande zu erhalten. Wenn ich wie beim Nickel und Kobalt die ganze Menge der Cadmiumsulfatlösung, die auf die Dikaliumsubphosphatlösung einwirken sollte, auf einmal in letztere einflieſsen lieſs, so bildete sich neben den Doppelsalzkrystallen stets eine Trübung von ganz feinem amorphen Pulver in der Flüssigkeit. In der ersten Zeit muſste ich mich damit begnügen, die trübe Flüssigkeit von den Kryställchen abzugieſsen. Später verfuhr ich folgendermaſsen:

Zu einer konzentrierten (1:3) Lösung von Dikaliumsubphosphat lieſs ich bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren einige Tropfen einer mäſsig konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat ($3CdSO_4 + 8aq.$) hinzuflieſsen. Es entstand sofort ein weiſser amorpher Niederschlag, der sich zum Teil wieder auflöste. Aus der Flüssigkeit schied sich dann nach einiger Zeit ein weiſser krystallinischer Niederschlag aus, und auch das, was von dem ursprünglichen amorphen Niederschlage ungelöst geblieben war, wurde krystallinisch. Der Niederschlag wurde dann sofort abfiltriert und

ohne Auswaschen auf unglasiertem Porzellan getrocknet. Zu dem Filtrat wurden wieder einige Tropfen Cadmiumsulfatlösung zugefügt, und in dieser Weise fortgefahren, bis der Niederschlag im Mikroskop nicht mehr homogen aussah, oder die Flüssigkeit trübe blieb. Dies trat meistens schon sehr bald ein, manchmal schon beim zweiten Male. Ja selbst beim ersten Male war eine leichte Trübung zu bemerken, wenn ich die Krystalle zu lange mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen hatte.

Die Analyse der Verbindung wurde ähnlich vorgenommen, wie beim Nickel- und Kobaltsalz. Die Säure wurde titriert, das Cadmium elektrolytisch aus einer mit Cyankalium bis zur Wiederauflösung des zuerst ausfallenden Cyancadmiums versetzten, zuvor neutralisierten Lösung in Schwefelsäure gefällt. Dies gelang sehr gut, selbst wenn die Lösung durch das überschüssige Cyankalium nicht wieder ganz klar geworden war. Das Kalium wurde in der im allgemeinen Teile angegebenen Weise bestimmt, nachdem ich mich durch einen Vorversuch im Reagenzglase davon überzeugt hatte, dafs das Cadmium durch Ätzbaryt vollständig gefällt und der Niederschlag von Cadmiumhydroxyd durch überschüssiges Baryumhydroxyd nicht gelöst wird.

	Gefundene Prozente		Berechnete Prozente für $CdH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6 + 2^1/_2$ aq.
	I.	II.	
Cd	20.72	20.50	20.18
K	13.98	14.53	14.05
P_2O_6	55.35	56.68	56.94
H			0.72
aq.			8.11
			100.00

Die neue Verbindung ist also:

„Monocadmiumdikaliumdisubphosphat.“

Bei 100° verlor das Salz noch kein Wasser. Beim Erhitzen auf 120° und dann allmählich auf immer höhere Temperatur bis schliefslich zur Glühhitze verlor es fortwährend an Gewicht. Schliefslich betrug der Verlust 7.93 % des ursprünglichen Gewichts, also nicht einmal soviel, wie einer vollständigen Entwässerung entsprochen hätte. (Berechnet für Pyrophosphat 2.34 % Verlust; für Metaphosphat 8.83 %). Keine der dazwischen liegenden Verlustzahlen gestattete einen Schlufs auf die Art der eingetretenen Zersetzung. Bei 170° schmolz das Salz, warf dann bei 200—300° Blasen, blähte sich stark auf nnd nahm eine etwas schmutzige Färbung an. Über dem Einbrenner sank es wieder zusammen und gab schliefslich am Gebläse ein farbloses klares Glas.

4. Saures Zinkkaliumsubphosphat.

Dieses Salz wird ebenfalls schon durch wenig Wasser aufserordentlich leicht zersetzt. Bei der Darstellung desselben machte ich dieselben Erfahrungen wie beim Cadmiumsalz und wendete schliefslich dasselbe Verfahren wie bei jenem mit Erfolg an. Der Vorgang beim wiederholten Fällen mit einigen Tropfen Zinksulfatlösung verlief ganz ähnlich wie dort. Hier war aber bei den ersten Fällungen die über den Krystallen stehende Flüssigkeit stets ganz klar, und die Fällung konnte ziemlich oft wiederholt werden. Die Krystalle konnten auch sehr lange mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben, ohne sich zu verändern.

Das Zink und Kalium wurde in dem Salze folgendermafsen bestimmt: Nachdem eine abgewogene Menge des Salzes in der besprochenen Weise oxydiert und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen worden war, wurde die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Essigsäure wieder angesäuert, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefallene Zinksulfid wurde abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrome mit Schwefelblumen geglüht und als ZnS gewogen. Das Filtrat vom Zinksulfidniederschlag wurde zur Bestimmung des Kaliums durch Barytwasser von Phosphorsäure befreit und den Angaben im allgemeinen Teile entsprechend weiterbehandelt. Die Säure wurde titriert.

	Gefundene Prozente		Berechnete Prozente für $ZnH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq.
Zn	5.33		5.38
K	20.22		19.35
P_2O_6	51.61	52.43	52.27
H			0.66
aq.			22.33
			99.99

Dieses

„Monozinkhexakaliumtetrasubphosphat“

entspricht also in seiner Zusammensetzung genau den beschriebenen Salzen des Nickels und Kobalts.

Nach 3stündigem Erhitzen auf 100° hatte das Salz alles Wasser verloren, begann sich aber schon zu oxydieren. Das Gewicht hatte nach 1stündigem Erhitzen auf 120° wieder zugenommen und hier betrug der Verlust 18.08 % (Berechnet für Pyrophosphat 17.04 % Verlust). Unter beständiger Gewichtsabnahme schmolz dann das Salz bei 140°, wurde bei 170—200° blasig, nahm bei

230° eine schmutzige Färbung an, wurde bei 300° braungelb mit schwarzen Flecken und ging schliefslich über dem Brenner in ein farbloses klares Gas über, welches gegen das ursprüngliche Salz eine Gewichtsabnahme von 21.88 % aufwies (berechnet für Metaphosphat 22.99 %).

5. Saures Mangankaliumsubphosphat.

Das Mangandoppelsalz ist gegen Wasser viel beständiger als lie anderen sauren Doppelsalze. Am schönsten läfst es sich mit ıeifsen Lösungen darstellen. Ich verfuhr folgendermafsen:

Von einer Lösung von Manganammoniumsulfat, welche in 100 ccm 19.5 g $MnSO_4 + Am_2SO_4 + 6$ aq. enthielt, wurden 20 ccm ːum Sieden erhitzt und unter Umrühren langsam in 60 ccm einer ːtwa 25 %igen heifsen Dikaliumsubphosphatlösung gegossen. Es fällt ɩofort ein starker amorpher, etwas rötlicher Niederschlag aus, der ich anfangs immer wieder auflöst, später bleibt. Am nächsten Tage ist der Niederschlag vollkommen krystallinisch und weifs. Er rurde dann abfiltriert, wenig mit kaltem Wasser gewaschen und uf unglasiertem Porzellan getrocknet.

Die Analyse, welche wegen der Trennung von Mangan und Unterphosphoriure ziemliche Schwierigkeiten darbietet, wurde unter Benutzung von PALMS rfahrungen bei der Analyse seiner beiden Mangansalze folgendermafsen durchəführt. Zur Bestimmung des Kaliums wurde das Salz in derselben Weise wie bei ən Analysen der meisten anderen Salze mit bromhaltiger Salzsäure oxydiert, angan und Phosphorsäure durch Ätzbaryt gefällt und das Kalium als Sulfat ɜwogen. Der Niederschlag von Manganhydroxydul und phosphorsaurem Baryum urde auf dem Filter in Salzsäure gelöst; die letzten Spuren des durch Oxyıtion an der Luft entstandenen Manganhydroxyds, die sich nur schwer lösten, urden durch Zufügen von etwas Kaliumnitrit leicht in Lösung gebracht. Die ösung wurde durch Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt befreit, das Filat davon mit Natriumkarbonat neutralisiert, mit Eisenchlorid und Natriumetat versetzt und zum Sieden erhitzt. Der entstehende hell rötlichbraune iederschlag enthält neben aller Phosphorsäure auch alles Eisenoxyd, und ist ɜi von jeder Spur von Mangan. Er wurde abfiltriert und mit heifsem Wasser sgewaschen. Das vollständig klare und farblose Filtrat wurde mit Ammoniak ırk übersättigt, und nach der Methode von N. WOLFF[1] ein Strom von bromltiger Luft eingeleitet. Der durch das Ammoniak erzeugte gelbliche Niederılag bräunte sich bald, indem er sich in Mangansuperoxydhydrat verwandelte, d war nach etwa 20 Minuten vollständig schwarzbraun. Nachdem er sich gesetzt hatte, wurde er abfiltriert, gewaschen, getrocknet, durch Glühen in $_3O_4$ verwandelt und als solches gewogen. Er enthielt nur geringe Spuren von osphorsäure. Bei einer anderen Analyse wurden Mangan und Phosphorsäure wie gt bestimmt: 0.5 g des Salzes wurden mit 1.5 g calcinierter Soda und 1.5 g

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* (1883) 22, 550.

Schwefelblumen in einem ungebrauchten gut glasierten Porzellantiegel vorsichtig zusammengeschmolzen und zuletzt mit einem Dreibrenner erhitzt. Die grünliche Schmelze wurde mit heifsem Wasser ausgelaugt, wobei das gebildete Schwefelmangan ungelöst blieb. Der Tiegel war ganz wenig angegriffen. Das Mangansulfid wurde abfiltriert, im Roseschen Tiegel mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrome vorsichtig geglüht und als MnS gewogen. Es war ganz frei von Phosphorsäure.

Das Filtrat wurde zur Zerstörung des gebildeten Schwefelnatriums mit Salzsäure gekocht, und der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert. Im Filtrat wurde die Phosphorsäure in der bekannten Weise mit Magnesiamischung gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Das Resultat dieser Bestimmung bewies, dafs abweichend von Palms Beobachtung die Unterphosphorsäure durch die ersten Operationen vollständig zu Phosphorsäure oxydiert worden war.

Die Säure wurde schliefslich auch titriert.

	Gefundene Prozente			Berechnete Prozente für $MnH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6 + 3aq.$
Mn	11.40	11.53		10.85
K		15.30		15.38
P_2O_6	61.83	62.02	61.81	62.33
H				0.79
aq.				10.65
				100.00

Das Salz ist also dem Cadmiumsalze bis auf den Wassergehalt analog zusammengesetzt und es kommt ihm der Name

„Monomangandikaliumdisubphosphat“

zu.

Es verliert bei 120° noch kein Wasser. Nach 5stündigem Erhitzen auf 150° hatte es einen leichten violetten Schimmer angenommen, das Gewicht war konstant und der Gewichtsverlust entsprach genau einem Verluste von 2 Molekülen Wasser (berechnet 7.10%, gefunden 6.99%). Bei weiterem Erhöhen der Temperatur wurde es wieder weifs und das Gewicht nahm, wie beim Cadmiumsalz, bis zur Glühhitze fortwährend ab, ohne jedoch die einer vollständigen Entwässerung entsprechende Höhe zu erreichen. Bei 300° blähte es sich sehr stark auf, ohne zu schmelzen, über dem Brenner sank es wieder zusammen, schmolz und warf Blasen, die sich entzündeten, wobei Phosphorwasserstoffgeruch auftrat. Am Gebläse lieferte es ein amethystfarbenes klares Glas, und hatte nunmehr 10,0% seines ursprünglichen Gewichts verloren. (Berechnet für Metaphosphat 11.44%.)

6. Saures Kupferkaliumsubphosphat.

Bei der Darstellung dieses Salzes war die zersetzende Wirkung es Wassers ganz besonders deutlich zu beobachten.

Wurde bei gewöhnlicher Temperatur zu 10 ccm einer etwa 4°/₀igen Lösung von Dikaliumsubphosphat 1 ccm einer etwa $2^1/_2$°/₀igen Kupfervitriollösung tropfenweise unter heftigem Umchütteln zugesetzt, so verlief die Reaktion wie folgt: Es entstand ofort ein hellblauer flockiger Niederschlag, der sich bei den ersten ropfen immer wieder löste, zuletzt aber blieb und sich stark verehrte. Im Mikroskop zeigten sich radialstrahlige Büschel von ufserordentlich feinen langen Nadeln, unter denen sich bald einelne tadelförmige Krystalle bemerkbar machten. Nach und nach erminderte sich der Niederschlag und wurde wesentlich heller, ährend sich die Zahl der im Mikroskop erkennbaren Täfelchen edeutend vermehrte. Am nächsten Tage hatte er sich abgesetzt nd zeigte jetzt zwei Schichten, von denen die untere, hellere, im ikroskop die tafelförmigen Krystalle des Doppelsalzes, zum Teil in ark angegriffenem Zustande, die obere, dunklere, Nadelbüschel id feines Pulver ohne erkennbare Krystallform aufwies.

Nur bei Anwendung eines ganz aufserordentlich grofsen Überhusses von Dikaliumsubphosphat gelang es, die hellen tafelrmigen Krystalle frei von den Nadeln zu erzielen.

Die im allgemeinen Teile angegebenen Beobachtungen über die ldung meiner Doppelsalze und ihr Verhalten gegen Wasser und kaliumsubphosphatlösung verhalfen mir schliefslich zu der Darellungsweise, die ich dann auch beim Zink und Cadmium anndete und bereits bei diesen Salzen beschrieben habe.

Bei 100 ccm konzentrierter Dikaliumsubphosphatlösung konnte ı hier die partielle Fällung mit 25 Tropfen einer etwa 20°/₀igen isung von $CuSO_4 + 5$ aq. ziemlich oft wiederholen. Der Vorgang eb im allgemeinen immer derselbe. Bei den ersten Fällungen ıg die Verwandlung des nadelförmigen Niederschlages in die ppelsalzkrystalle in einigen Stunden vor sich, bei den weiteren llungen immer langsamer, bis schliefslich in einem oder mehreren gen. Das so gewonnene Präparat bildete ein sehr helles bläuhes krystallinisches Pulver.

Bei der Analyse wurde das Kalium in der beschriebenen Weise als Sulfat timmt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs die durch Ätzbaryt enthende Fällung in dem Überschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Das pfer wurde elektrolytisch aus schwach salpetersaurer Lösung gefällt, die ıre titriert.

	Gefundene Prozente		Berechnete Prozente für $CuH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq.
Cu	4.69	4.69	5.22
K	21.12	20.05	19.39
P_2O_6	52.57	52.39	52.36
H			0.66
aq.			22.37
			100.00

Das neue Salz ist also, genau analog dem Nickel-, Kobalt- und Zinksalz

„Monokupferhexakaliumtetrasubphosphat".

Nach 3stündigem Erhitzen auf 100° war das Salz teils dunkler und grünlich, teils violettbraun geworden und hatte 19.02 % an Gewicht verloren. Nach weiterem 15stündigen Erhitzen auf 100 bis 120° war es ganz violettbraun und das Gewicht hatte wieder bedeutend zugenommen, so dafs der Verlust nur mehr 9.96 % betrug. Von da ab verminderte sich das Gewicht wieder fortwährend bis zur Glühhitze. Bei 170° war das braune Pulver vollständig geschmolzen, bei 300° blähte sich die Masse auf und wurde zum Teil schwarz; über dem Brenner warf sie dann Blasen und verwandelte sich in ein grünlich blaues Glas, welches über dem Gebläse unverändert blieb. Es hatte jetzt 21.67 % seines ursprünglichen Gewichts verloren. (Berechnet für Pyrophosphat 17.07 %, für Metaphosphat 23.03 % Verlust.)

Über die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung teilt mir Herr Dr. Müller folgendes mit:

Die Niederschläge wurden auf einem Objektglas frisch erzeugt. und der Verlauf ihrer Bildung beobachtet.

1. Nickelsalz. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und zeigen folgende Formen:

$$\infty \bar{P} \infty;\ \infty P;\ \breve{P} \infty;\ \frac{1}{m} \breve{P} \infty.$$

$\sphericalangle \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 94^1/_2{}^0$ (mit dem Fadenkreuz des Mikroskops gemessen).

Das Makropinakoid ist immer vorherrschend, daher die Krystalle einen tafelförmigen Habitus besitzen. Von den beiden Domen ist $\breve{P} \infty$ vorherrschend, während $\frac{1}{m} \breve{P} \infty$ zurücktritt, immerhin aber selten ganz fehlt. Doppelbrechung stark.

2. Kobaltsalz. Die sich unmittelbar nach Einwirkung von Kobaltsulfat auf Dikaliumsubphosphat bildenden Krystalle sind mit lenen des Nickelsalzes identisch. Nur kommt das flachere Doma $\frac{1}{m}\breve{P}\infty$ seltener vor.

$$\sphericalangle \breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 95^{0}.$$

Später, nach Verschwinden des zuerst entstehenden amorphen Niederschlages, bildet sich noch eine zweite Generation von bedeuend kleineren Krystallen, die nur einen rektangulären Umrifs erkennen lassen. Auch diese sind rhombisch und wohl mit jenen dentisch.[1]

4. Zinksalz. Unmittelbar nach Einwirkung beider Salzlösungen aufeinander, auch schon während der amorphe Niederschlag fortiesteht, scheiden sich Kryställchen aus, genau von der Form des Nickel- und Kobaltsalzes.

Auch die nach Verschwinden des amorphen Niederschlages sich ildenden Kryställchen sind mit den obigen identisch; zum Teil esitzen sie einen rektangulären Umrifs.

6. Kupfersalz. Auch die Krystalle dieses Salzes, die sich benfalls bald nach Einwirkung beider Salzlösungen aufeinander usscheiden, sind mit denen des Nickel-, Kobalt- und Zinksalzes entisch. Wiewohl auch der Hauptsache nach tafelförmig nach m Makropinakoid, zeigen sie jedoch mehr das Bestreben, in der chtung der C-Axe zu wachsen, so dafs zum Teil nadelförmige Typen tstehen. Von den Domen ist bald $\breve{P}\infty$, bald $\frac{1}{m}\breve{P}\infty$ herrschend.

Obige vier Salze sind also zweifellos isomorph.

3. Cadmiumsalz. Bildet rhombische Krystalle mit den Formen:

$$\infty P; \infty P\infty; 0P; \breve{P}\infty.$$

Das Prisma ∞P herrscht vor und bestimmt den Habitus der :ystalle. Das Brachypinakoid $\infty\breve{P}\infty$ bildet nur eine ganz schmale ›stumpfung der schärferen Prismenkanten.

$\sphericalangle \breve{P}\infty : \breve{P}\infty =$ ca. 80—83° (also schärfer als das Grunddoma r obigen 4 Salze). Doppelbrechung schwächer als bei obigen 4 lzen.

5. Mangansalz. Nach Einwirkung beider Lösungen scheiden

[1] Bei der Darstellung meiner Doppelsalze in größerem Maßstabe konnte ı die Bildung einer solchen zweiten Generation von bedeutend kleineren ystallen nicht beobachten.

sich auf dem Objektglase zunächst rektanguläre rhombische Kryställchen aus, an denen nachstehende Formen zu beobachten sind:

Das herrschende Pinakoid, ein rhombisches Prisma und die gerade Endfläche. Starke Doppelbrechung.

Etwas später erscheinen winzig kleine, ihrer Form nach nicht näher zu bestimmende Kryställchen.

No. 3 und No. 5 zeigen also Krystallformen, die sowohl unter sich, wie von jenen der 4 anderen Salze verschieden sind.

Neutrale Doppelsalze.

$Me^{II} K_2 P_2 O_6 + x\,aq.$

Von neutralen Kalium-Schwermetall-Doppelsalzen der Unterphosphorsäure habe ich das Nickel- und Kobaltsalz dargestellt.

Dieselben entstehen leichter als die entsprechenden Natriumdoppelsalze. Während Drawe letztere nur bei Anwendung verdünnter, auf 0° abgekühlter Lösungen rein darstellen konnte, gelingt dies bei den Kaliumdoppelsalzen bei den verschiedensten Temperaturen und Konzentrationen. Es kommt hier im wesentlichen nur darauf an, dafs die Lösung des Schwermetalls langsam unter Umschütteln zu der Lösung des Tetrakaliumsubphosphats, welches im Überschufs angewendet werden mufs, hinzugefügt wird, während Temperatur und Konzentration nur von Einflufs auf die Gröfse und Ausbildung der entstehenden Krystalle sind. Die Niederschläge, die ich auf diese Weise erhielt, bildeten viel kleinere Krystalle, als die sauren Doppelsalze, so dafs die Krystallform sehr schwer zu erkennen war. Verhältnismäfsig am gröfsten wurden die Krystalle bei Anwendung heifser verdünnter Lösungen, während die mit kalten verdünnten Lösungen erzeugten Niederschläge so fein waren, dafs sie auch im Mikroskop bei mäfsiger Vergröfserung nicht als krystallinisch zu erkennen waren und durch die Filter durchliefen. Gegen Wasser sind die neutralen Doppelsalze viel beständiger als die beschriebenen sauren, so dafs sie ohne Nachteil ausgewaschen werden können.

Beim allmählichen Erhitzen verlieren dieselben Wasser und oxydieren sich. Die Oxydation tritt anscheinend auch hier teilweise schon ein, ehe die Salze ihr ganzes Krystallwasser verloren haben, so dafs ich keine brauchbaren Resultate erzielen konnte. Schliefslich müfsten Pyrophosphate entstehen, nach der Gleichung:

$$2 Me^{II} K_2 P_2 O_6 + 2 O = Me^{II}_2 P_2 O_7 + K_4 P_2 O_7.$$

Die erhaltenen Zahlen liefsen aber diesen Schlufs nur annähernd

u und stimmten zu der Gleichung ebenso mangelhaft, wie es bei en normalen Subphosphaten DRAWES der Fall war.

Über freier Flamme auf einem Porzellantiegeldeckel rasch er-itzt, entzünden sich dieselben nicht, wie es die sauren Salze thun, a sie ja abgesehen vom Krystallwasser keinen Wasserstoff ent-alten. Phosphorwasserstoffgeruch konnte hier ebenfalls nicht be-bachtet werden.

Die Analysen der beiden Salze wurden genau in derselben Veise durchgeführt, wie bei den sauren Kaliumdoppelsalzen des ickels und Kobalts.

Neutrales Nickelkaliumsubphosphat.

Am besten gelang die Darstellung des neutralen Nickelkalium-bphosphats auf folgende Weise:

3 g krystallisierten Nickelsulfats wurden in 20 ccm Wasser ge-st, zum Sieden erhitzt, unter Umrühren tropfenweise zu 100 ccm ıer heifsen Lösung von Tetrakaliumsubphosphat zugesetzt, welche g des wasserfrei gedachten Salzes enthielt. Es fällt sofort ein lnlich gelber, flockiger Niederschlag, der bei den ersten Tropfen h wieder löst, dann bleibend wird. Nach einiger Zeit wird der ederschlag rein grün und krystallinisch. Er wurde dann abfiltriert, t kaltem Wasser ausgewaschen und auf unglasiertem Porzellan trocknet.

	Gefundene Prozente		Berechnete Prozente für $NiK_2P_2O_6 + 6\,aq.$
Ni	14.74		14.64
K	20.12		19.35
P_2O_6	39.03	39.49	39.21
aq.			26.80
			100.00

Dieses Salz ist also:

„Mononickeldikaliumsubphosphat“.

Beim Erhitzen auf 100° im Luftbade war das Salz nach 6 unden hellgelb und hatte etwa 2 Moleküle Wasser verloren, nach Stunden etwa 3 Moleküle, nach 12 Stunden etwa 4 Moleküle. ıch 18 Stunden war das Gewicht konstant, und der Verlust be-ug nunmehr 19.39 %. Nach 8stündigem Erhitzen auf 170° betrug r Gewichtsverlust 20.36 %, also noch nicht so viel, als einem Ver-st von 5 Molekülen Wasser entsprochen hätte.

Beim Erhitzen über dem Brenner wurde das Salz gelb und verwandelte sich dann plötzlich in eine schwarze Masse, die über dem Gebläse zum Teil schmolz und dabei gelb wurde.

Neutrales Kobaltkaliumsubphosphat.

3 g $CoSO_4 + 7 aq.$ wurden in 20 ccm heifsen Wassers gelöst und wie beim Nickelsalz unter Umrühren tropfenweise zu 100 ccm einer heifsen ca. 5 prozentigen Lösung von Tetrakaliumsubphosphat zugesetzt. Der sofort entstehende, zuerst sich immer wieder lösende, dann aber bleibende, flockige, blaue Niederschlag wird sehr rasch krystallinisch, wobei seine Farbe durch rotviolett in rosa übergeht. Diese Umwandlung geht hier viel schneller vor sich, als die entsprechende bei Nickelsalz.

Wendet man kalte verdünnte Lösungen an, so fällt der Niederschlag von vornherein rosa und ist so fein, dafs ein Teil desselben beim Umschütteln die Flüssigkeit vollständig mit einer gelblichen, milchigen Trübung erfüllt und sich nur ganz langsam absetzt. Mit konzentrierten Lösungen erhält man zuerst einen sehr starken, dicken, blauen, flockigen Niederschlag, der schnell in die rosenroten Krystalle übergeht; auch hier bleibt die Flüssigkeit von einer milchigen Trübung erfüllt.

	Gefundene Prozente	Berechnete Prozente für $CoK_2P_2O_6 + 5 aq.$
Co	15.15	15.32
K	21.08	20.26
P_2O_6	41.34	41.04
aq.		23.38
		100.00

Nach 16 stündigem Erhitzen auf 110° war dieses „Monokobaltdikaliumsubphosphat“ tiefblau und betrug der Gewichtsverlust 20.91 %, was einem Verluste von $4^1/_2$ Molekülen Wasser entsprechen würde. Nach darauffolgendem 4 stündigen Erhitzen auf 170° entsprach der Gewichtsverlust (22.07 %) noch nicht einem Verluste des gesamten Krystallwassers.

Über dem Einbrenner erhitzt, wird das Salz blau, dann plötzlich schwarz. Dieser schwarze Rückstand schmolz am Gebläse zu einer blauen Schmelze.

Kalium-Natriumdoppelsalz.

Zur Darstellung des neutralen unterphosphorsauren Natriums :at SALZER in seiner zweiten Abhandlung unter anderen folgenden Veg angegeben:

Man löst 1 Teil saures Salz in 6 Teilen kochenden Wassers ɑd giefst dazu unter Umrühren eine gesättigte Lösung von 1 Teil :ystallisierter Soda. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in seidenänzenden Nadeln aus, welche an der Luft verwittern.

Ich versuchte in ähnlicher Weise ein Kalium-Natriumdoppelsalz ırzustellen, indem ich die Lösung des sauren Natriumsalzes statt it Soda mit Pottasche neutralisierte.

Nach der Gleichung:

$$Na_2H_2P_2O_6 + K_2CO_3 = Na_2K_2P_2O_6 + H_2O + CO_2$$

ırden 31.4 g $Na_2H_2P_2O_6 + 6$ aq. in 190 ccm heifsen Wassers gelöst, ıd dazu unter Umrühren eine heifse konzentrierte Lösung von ɩ.8 g K_2CO_3 gegossen. Es entweicht Kohlensäure. Nachdem die .üssigkeit langsam erkaltet war, hatten sich in derselben schöne rblose Krystalle ausgeschieden, die gesammelt und mit Fliefspapier ›getupft wurden. Aus der eingedampften Mutterlauge schieden :h noch mehr von denselben Krystallen aus. Dieselben blieben ı der Luft unverändert.

Zur Analyse dieses Salzes wurde die Säure titriert. Eine andere Probe s Salzes wurde in der beschriebenen Weise durch zweimaliges Abdampfen t bromierter Salzsäure oxydiert, und die gebildete Phosphorsäure durch Ätzryt von den Alkalien getrennt, so dafs ich schliefslich diese in Gestalt eines :misches ihrer neutralen Sulfate wägen konnte. Dieses Gemisch wurde dann Wasser gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In ıem abgemessenen Teile derselben machte ich eine indirekte Bestimmung s Kaliums und Natriums, indem ich die Menge der darin enthaltenen hwefelsäure bestimmte. Ich erhielt aber keine brauchbaren Resultate, worf ich zur Trennung der beiden Alkalimetalle mittels Platinchlorid schritt. ɑ abgemessener Teil der Lösung wurde in einer Porzellanschale mit Salzıre angesäuert, überschüssige Platinchloridlösung zugesetzt und auf dem asserbade zur Feuchtigkeit eingedampft. Der Rückstand wurde mit einem :misch von 3 Teilen absoluten Alkohols und 1 Teil Äther aufgenommen und ıige Stunden stehen gelassen. Der ungelöst bleibende Rückstand enthält das ɑze Kalium als Kaliumplatinchlorid, aufserdem aber nicht unbedeutende :ngen Natriumsulfat, welches in Äther-Alkoholmischung unlöslich ist. Er .rde abfiltriert, mit Äther-Alkohol vollständig ausgewaschen und getrocknet d mit dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, in welchem er t krystallisierter Oxalsäure geglüht wurde. Die Oxalsäure reduziert das Kamplatinchlorid, und es bleibt ein Gemenge von KCl, Na_2SO_4 und metallischem ɩtin zurück. Der Rückstand wurde mit heifsem Wasser ausgelaugt, so dafs r das vom Kaliumplatinchlorid herrührende Platin ungelöst blieb, welches

abfiltriert, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen wurde. Aus dem Gewicht desselben berechnete sich das Gewicht des ursprünglichen Kaliumsulfates, und aus der Differenz das des Natriumsulfates.

	Gefundene Procente		Berechnete Prozente für $Na_2K_2P_2O_6 + 9$ aq.
Na	11.04	10.84	10.36
K	17.13	17.41	17.57
P_2O_6	36.20	35.96	35.59
aq.			36.49
			100.01

Das Salz war also in der That das erwartete „Dinatriumdikaliumsubphosphat“.

Dasselbe löst sich in etwas mehr als dem 3fachen Gewicht heifsen und in etwa dem 25fachen Gewicht kalten Wassers, steht also bezüglich seiner Löslichkeit ziemlich genau in der Mitte zwischen den Natrium- und Kaliumsalzen. (Löslichkeit des Dinatriumsubphosphats heifs: 1:6, kalt: 1:45; des Dikaliumsubphosphats heifs: 1:1, kalt: 1:3; des Tetranatriumsubphosphats kalt: 1:50; des Tetrakaliumsubphosphats 1: $^1/_4$).

Beim Erhitzen auf 100° wurde das Gewicht nach 4 Stunden konstant. Es waren 8 Moleküle Wasser weggegangen. Bei weiterem Erhitzen nahm das Gewicht bei 120° etwas zu, und der Verlust betrug hier 32.38 %, dann nahm es wieder ab bis 260°, wo der Verlust 33.0 % betrug, dann wieder bis zur Glühhitze, wo der Verlust 30.03 % ausmachte. Wäre Pyrophosphat entstanden, so hätte der Gewichtsverlust 32.88 % betragen müssen. Das Salz blieb bis 260° äufserlich unverändert, bei 300° nahm es eine bräunliche Färbung an, die über dem Brenner wieder verschwand; erst am Gebläse schmolz es zu einer weifsen Schmelze.

Über dem Brenner rasch erhitzt, wurden die Krystalle erst trübe, dann dunkelbraun, ohne zu zerfallen. Am Gebläse wurden sie wieder weifs, entzündeten sich bei heller Rotglut und brannten mit ruhiger Flamme. Es blieb eine weifse Schmelze zurück. Phosphorwasserstoff-Geruch konnte nicht beobachtet werden.

Die von Herrn Dr. Müller ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab folgendes:

Die Krystalle sind durchweg identisch und gehören dem rhombischen System an. Es treten folgende Formen an denselben auf:

$\infty \bar{P} \infty$; $\infty \breve{P} \infty$; 0P; P; $^3/_4$P.

Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 1.0728:1:1.0845.$$

Gemessene Winkel:

$$P:P = 105^\circ\,20'$$
$$0P:P = 124^\circ$$
$$0P:{}^3/_4P = 143^\circ\,25'.$$

Die Krystalle stehen dem tetragonalen System in ihren Winkelverhältnissen sehr nahe; jedoch ergiebt ihr optisches Verhalten die zweifellose Zugehörigkeit zum rhombischen System.

In ähnlicher Weise stellte ich ein Kalium-Natriumdoppelsalz dar durch Versetzen einer Lösung von entwässertem Dikaliumsubphosphat in 6 Teilen heifsem Wasser mit der berechneten Menge einer konzentrierten Sodalösung.

Hierbei mufste man nicht notwendig zu demselben Doppelsalz gelangen, wie oben. Denn das Dikaliumsubphosphat verhält sich z. B. gegen Pottasche anders als das Dinatriumsubphosphat, indem es unter der Einwirkung derselben nur eins seiner beiden Wasserstoffatome gegen Kalium austauscht. Aber selbst vorausgesetzt, dafs das so gewonnene Salz dieselbe Zusammensetzung hätte, brauchte es doch nicht mit dem oben beschriebenen identisch zu sein, sondern konnte demselben isomer sein.

Denn da ich mein Dikaliumsubphosphat aus Dinatriumsubphosphat hergestellt hatte, indem ich die beiden Natriumatome durch ein Baryumatom und dieses dann durch 2 Kaliumatome ersetzt hatte, so mufsten in dem aus Dikaliumsubphosphat dargestellten Doppelsalze die beiden Kaliumatome an den Stellen gebunden sein, die in dem aus dem Natriumsalze gewonnenen von den beiden Natriumatomen besetzt waren. Die 4 Hydroxylgruppen der Unterphosphorsäure sind aber nur dann als vollständig gleichwertig zu betrachten, wenn man die Strukturformel:

$$\begin{array}{c} OH\;\;OH \\ |\;\;\;\;\;\;| \\ O=P-P=O \\ |\;\;\;\;\;\;| \\ OH\;\;OH \end{array}$$

annimmt. Bei Annahme der Strukturformel:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ O=P-O-P\!\!\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} \\ | \\ OH \end{array}$$

hingegen sind die beiden vom fünfwertigen Phosphoratom gebundenen Hydroxyle den beiden vom dreiwertigen Phosphoratom gebundenen

nicht gleichwertig zu erachten. — Ich konnte daher, wenn ich annahm, dafs in dem Dinatriumsubphosphat die beiden Natriumatome von ein und demselben Phosphoratom gebunden sind, durch die beiden Darstellungsweisen zu zwei isomeren Doppelsalzen gelangen, nämlich:

$$O{=}P(OK)_2{-}O{-}P{<}^{ONa}_{ONa} \quad \text{und} \quad O{=}P(ONa)_2{-}O{-}P{<}^{OK}_{OK}$$

Dagegen mufste bei der Annahme, dafs im Dinatriumsubphosphat die beiden Phosphoratome je ein Natriumatom gebunden halten, auch hier bei dieser Struktur auf beiden Wegen dasselbe Doppelsalz entstehen:

$$O{=}P(OK)(ONa){-}O{-}P{<}^{OK}_{ONa} = O{=}P(ONa)(OK){-}O{-}P{<}^{ONa}_{OK}$$

Erhielt ich also ein isomeres Doppelsalz, so war damit die Richtigkeit der Strukturformel, welche ein fünf- und dreiwertiges Phosphoratom annimmt, bewiesen. Gelangte ich jedoch zu demselben Doppelsalze, so konnte dies durch beide Formeln erklärt werden.

In der That erwiesen sich die beiden Doppelsalze als in Zusammensetzung, Wassergehalt, Löslichkeit, Verhalten in der Hitze und Krystallform völlig identisch.

Ein sicherer Schlufs auf die Struktur der Unterphosphorsäure ist also aus diesem Versuch nicht möglich.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1894.

Über die Verbindungen der Thorerde mit Phosphorsäure und Vanadinsäure.

Von

CONRAD VOLCK.

Das Vorkommen von Thorerdeverbindungen mit Phosphorsäure in der Natur ist in einigen Fällen beobachtet worden; so findet sich die Thorerde als Phosphat neben Cer- und Lanthanphosphaten, denn eine Anzahl von Monazitvarietäten hat sich als thorerdehaltig erwiesen; ob die ThO_2 dem eigentlichen (Ce, La, Di) PO_4 angehört, ist noch fraglich. Thoriumvanadate von einfacheren Verbindungsformen scheinen auch auf künstlichem Wege nicht als wohl definierte Salze erhalten worden zu sein. Zur Darstellung von Thoriumphosphaten dagegen ist eine ganze Reihe von Versuchen ausgeführt worden, jedoch wie aus folgendem hervorgeht, mit zum Teil unsicherem Erfolg. Verfasser nahm deshalb auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. GERHARD KRÜSS die Untersuchung dieser Thoriumverbindungen vor, und es sei in Kürze über die Resultate dieser schon im Jahre 1892 ausgeführten Versuche, welche bisher noch an keiner Stelle zur Veröffentlichung gelangten, berichtet.

Thoriumphosphate.

Während von BERZELIUS einige beiläufige Mitteilungen über die qualitativen Eigenschaften von Thoriumphosphaten vorliegen, verdanken wir P. T. CLEVE etwas ausführlichere Berichte, vor allem auch über die quantitative Zusammensetzung dieser Phosphate. Im allgemeinen ist zu bemerken, dafs bei der Untersuchung jener Körperklasse, wie aus der CLEVEschen Originalmitteilung[1] ersichtlich ist, die Thorerde stets nur aus der Differenz bestimmt wurde. Es liegen bisher nur unvollständige quantitative Untersuchungen der Phosphate vor; auch dieses war ein Beweggrund, weshalb eine erneute Untersuchung jener Verbindungen erwünscht erschien.

Ein neutrales tertiäres phosphorsaures Thorium entsteht nach Analysen von CLEVE[2] durch Versetzen von Thoriumnitrat mit sekundärem Natriumphosphat; es enthielt der entstandene Niederschlag

---

[1] *Bihang K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, No. 6.

[2] l. c.

nach Cleve 67.7 %, anstatt 69.1 % ThO_2 und 25.2 %, anstatt 24.6 % P_2O_5.

Sekundäres Thoriumphosphat erhält man nach Cleve dagegen aus Orthophosphorsäure und Thoriumchlorid. Ein auf diese Weise gewonnenes Produkt enthielt nach jenen Untersuchungen 60.5 %, anstatt 59.9 % ThO_2 und 30.5 %, anstatt 32.0 % P_2O_5. Hieraus ist ersichtlich, wie wenig scharf wir die Zusammensetzung jener phosphorsauren Salze kennen; auch die Untersuchungen eines wahrscheinlich Thoriumpyrophosphat darstellenden Körpers ergaben Cleve Werte von 57.5 % anstatt 59.9 % ThO_2, sowie 34.6 % anstatt 32.0 % P_2O_5. Es sind dies beträchtliche Differenzen, welche Kraut in seinem vorzüglichen Handbuch der anorganischen Chemie zu der Vermutung Veranlassung gegeben haben, daſs die Cleveschen Thoriumphosphate eventuell Natriumphosphat beigemischt enthalten haben. Vielleicht war auch ein Natriumthoriumpyrophosphat, wie ein solches von Cleve[1] selbst dargestellt worden ist, oder ein entsprechendes Natriumthoriumorthophosphat bei der Darstellung der Thoriumphosphate mit ausgeschieden. Zu der folgenden Untersuchung der Thoriumorthophosphate war mir von Herrn Prof. Krüss reines Thoriumsulfat überlassen worden, welches von den früheren Arbeiten von Krüss und Nilson[2] über das Thorium herrührte. Aus diesem Sulfat wurde zuerst eine Lösung von neutralem Thoriumchlorid bereitet.

Um zunächst jeglichen Einschluſs von Natriumverbindungen beim Ausfällen des Thoriumphosphates auszuschlieſsen, versetzte Verfasser eine verdünnte Thoriumchloridlösung nicht mit Natriumphosphaten, sondern mit einer ziemlich verdünnten Lösung von reiner Orthophosphorsäure; dieselbe war nach qualitativer Untersuchung völlig frei von Metaphosphorsäure. Es bildete sich sofort ein weiſser, voluminöser Niederschlag, der sich verhältnismäſsig leicht absetzte. Mit siedendem Wasser war derselbe nicht ohne Verlust waschbar, jedoch konnte man mit kaltem, wie auch mit Wasser von 60° quantitativ die überschüssig vorhandene Phosphorsäure auswaschen. Das Präparat wurde, wie auch alle anderen Phosphate bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei es zu einer hornartigen Masse erhärtete. Nach dem Pulvern wurde es abermals im Wägegläschen bis zur Konstanz bei 100° erhitzt und zu den folgenden Bestimmungen verwendet.

[1] l. c.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1887) **20**, 1666.

Das Thoriumphosphat löste man in möglichst verdünnter, warmer Salzure, fällte aus der heifsen Lösung Thorerde mit Oxalsäure aus und brachte als solche, nach Verglühen des Oxalates, zur Wägung. Die Phosphorsäure irde als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Zur Wasserbestimmung in den ioriumphosphaten wurden stets gesonderte Mengen in einen Tiegel eingewogen id durch längeres Erhitzen auf 220° vollständig wasserfrei gemacht. Auch bei iterer Steigung der Temperatur konnte kein Wasser mehr ausgetrieben werden.

In 100 Teilen wurden gefunden:

	I.	II.	Berechnet für $ThO_2.P_2O_5.2H_2O$:
ThO_2	59.48	59.84	59.71
P_2O_5	32.05	32.15	32.14
H_2O	8.33	7.96	8.15
	99.86	99.95	100.00

Es liegt also in der That ein reines sekundäres Thoriumphoshat mit 1 Molekül Wasser vor, denn $ThO_2.P_2O_5.2(H_2O)$ist wohl s $Th(HPO_4)_2.H_2O$ aufzufassen. Das sekundäre Thoriumphosphat llt als höchst voluminöser, weifser Niederschlag aus, der in ltem Wasser absolut unlöslich, in Säuren leicht löslich ist; beim rocknen zeigt er das oben geschilderte Verhalten, zu einer spröden, rnartig aussehenden Masse zusammenzusintern.

Ferner wurde versucht, durch Einwirkung von primären, sekunren oder tertiären Natriumphosphaten auf Thoriumchlorid andere ioriumphosphate, wie beispielsweise nach den CLEVEschen Unterchungen, ein tertiäres Thoriumphosphat zu gewinnen.

Hierbei war zu berücksichtigen, dafs bei einer Reihe anderer iosphate die Zusammensetzung davon abhängig ist, ob man mit kaliphosphaten in der Kälte oder in der Wärme fällt. Deshalb irde die Einwirkung der Alkaliphosphate auf Thoriumchlorid stets der Kälte und in der Wärme untersucht. Die erhaltenen vollindig ausgewaschenen Thoriumphosphate glichen in ihrer äufseren scheinung dem soeben beschriebenen sekundären Salz. Thorerde, iosphorsäure und Wasser wurden in diesen Körpern in gleicher eise wie oben bestimmt.

) Thoriumphosphat aus $ThCl_4$ und NaH_2PO_4.				b) Phosphat aus $ThCl_4$ und Na_2HPO_4.			
Fällung in der				Fällung in der			
Kälte		Hitze		Kälte		Hitze	
hO_2	60.94 %	ThO_2	58.69 %	ThO_2	57.91 %	ThO_2	48.55 %
$_2O_5$	26.81 %	P_2O_5	26.44 %	P_2O_5	28.22 %	P_2O_5	26.44 %
I_2O	8.27 %	H_2O	6.05 %	H_2O	12.37 %	H_2O	24.68 %
	96.02 %		91.78 %		98.50 %		99.67 %

c) Phosphat aus $ThCl_4$ und Na_3PO_4.

Fällung in der Kälte

ThO_2	35.28 %
P_2O_5	45.25 %
H_2O	9.58 %
	90.11 %

In allen Fällen zeigte sich, dafs die aus Alkaliphosphaten und Thoriumchlorid erhaltenen Thoriumphosphate nicht lediglich aus Thorerde, Phosphorsäure und Wasser bestanden; es wurden stets weniger als 100 % gefunden. Trotzdem diese Körper mit warmem Wasser gewaschen waren, bis im Filtrat keine Spur von Natriumphosphat mehr nachgewiesen werden konnte, enthielten sie, wie die qualitative Untersuchung ergab, in wechselnden Mengen Natrium. Es wird also thatsächlich beim Fällen von Thoriumsalzlösungen mit Natriumphosphaten ein Teil der letzteren, vielleicht direkt als Natriumthoriumphosphate mit niedergerissen, die durch Auswaschen nicht entfernbar sind. Durch Behandeln der kaltgefällten Thoriumphosphate mit den Alkaliphosphaten in der Wärme geht, wie obige Analysen zeigen, Thorerde aus dem Niederschlag teilweise heraus und es ist wohl anzunehmen, dafs dementsprechend mehr vom angewandten Natriumphosphat in den Niederschlag übergeht. Auch in fünf anderen Fällen gelang es dem Verfasser nicht, nach Cleve durch Einwirkung eines Natriumphosphates auf Thoriumchloridlösung ein tertiäres Thoriumorthophosphat zu erhalten. Nimmt man hinzu, dafs auch die Analyse des Cleveschen[1] Produktes jenem Autor wenig befriedigende Resultate ergab und die Thorerde aus der Differenz bestimmt wurde, so ist es wahrscheinlich, dafs bis jetzt noch kein neutrales Thoriumphosphat dargestellt worden ist.

Das sekundäre Thoriumphosphat dagegen ist, wie oben gezeigt wurde, in reinem Zustand aus Thoriumchlorid und freier Orthophosphorsäure zu erhalten.

Thoriumvanadate.

P. Cleve[2] erhielt durch Versetzen von Thoriumnitrat mit einer Lösung von Natriumbivanadat bei Gegenwart von geringen Mengen Salpetersäure eine unbedeutende gelbe Ausscheidung. Das Filtrat hiervon lieferte beim Eindunsten ein braunrotes Pulver, das nach Cleve die komplizierte Zusammensetzung

$$Th_3O_{12}(V_2O_5)_4.16(V_2O_5).24H_2O$$

[1] l. c.

[2] *Bihang K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, No. 6, 21.

esitzt. Allerdings zeigt ja die Vanadinsäure die Neigung, komlizierte Verbindungen zu bilden; jedoch ist darauf hinzuweisen, afs obige Zusammensetzung aus Analysen abgeleitet wurde, deren esultate mit den theoretisch verlangten Werten nur annähernd bereinstimmten. So fand CLEVE bei zwei Analysen 74 % und 4.2 %, anstatt 72.75 % V_2O_5. Andere Versuche über Bildung von horiumvanadaten liegen nicht vor.

Verf. versuchte, Thoriumsulfat durch geschmolzene Vanadinsäure u zersetzen. Zu diesem Zweck wurde wasserfreies schwefelsaures horium mit reinem Ammoniummetavanadat in molekularen Mengen emischt und diese Mischung längere Zeit gelinde über dem Bunsenrenner erwärmt. Zunächst ging lediglich Ammoniak fort, es schmolz ann die ausgeschiedene Vanadinsäure in feiner Verteilung zwischen em Thoriumsulfat zusammen; jedoch auch durch längeres und tärkeres Erhitzen dieses Gemisches konnte keine wesentliche Umetzung erzielt werden.

Auf nassem Wege gelangt man, wie folgt, zu einfach zusammenesetztem vanadinsauren Thorium. Versetzt man verdünnte Thoiumchloridlösung mit einer ungefähr 8 %igen wässerigen Lösung on reinem Ammoniummetavanadat, so bildet sich sofort ein starker iederschlag, auch wenn die Fällung in der Kälte vorgenommen ird. Es wurde Metavanadatlösung hinzugefügt, bis die Fällung ollständig erfolgt war. Das ausgefallene Thoriumvanadat wurde ach dem Filtrieren so lange gewaschen, bis im Filtrat weder Chlor, och Vanadinsäure nachweisbar war. Nach dem Trocknen bei 100° urden mehrere gesondert dargestellte Portionen analysiert.

Auf qualitativem Wege zeigte sich zunächst, dafs die Substanz ein Ammoniak, jedoch Thorerde, Vanadinsäure und Wasser entelt. Zur quantitativen Analyse wurde das wasserhaltige Thoriumnadat wie folgt behandelt:

Das Präparat wurde zunächst in verdünnter, warmer Salzsäure gelöst, die sung ziemlich weit eingedampft, mit viel Wasser aufgenommen und in eine enfalls verdünnte Ammoniaklösung eingetragen. Die Thorerde fiel als volunöses Hydrat aus; es war erforderlich, diese Fällung in sehr verdünnter sung vorzunehmen, da sonst mit der Thorerde Vanadinsäure ausfällt. Nach m Filtrieren und langem, vollständigem Auswaschen des Hydrates wurde selbe, um eventuell noch vorhandene geringe Mengen von Vanadinsäure zu tfernen, quantitativ in wenig Salzsäure gelöst, mit Oxalsäure gefällt und nach m Glühen des Oxalates Thorerde zur Wägung gebracht.

Alle Vanadinsäure enthaltenden Filtrate wurden vereinigt, vorhandene alsäure durch Salpetersäure in einer Porzellanschale zersetzt und die Lösung nn nach Abrauchen der Salpetersäure in einer Platinschale eingedampft. Die

Salpetersäure oxydierte zugleich das durch den Einfluſs der Oxalsäure und Salzsäure gebildete Vanadintetroxyd.

Nach vollständigem Eintrocknen und Glühen bis zur Gewichtskonstanz kam die Vanadinsäure als solche zur Wägung. Bei einer weiteren Bestimmung von Thoriumvanadat wurde der Gehalt an Vanadinsäure auch auf maſsanalytischem Wege[1] festgestellt und zwar, nach Reduktion zu Tetroxyd mittels schwefliger Säure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Ich verfuhr hierbei in gleicher Weise wie Krüss und Ohnmais,[2] indem ich vor Austitrierung des Tetroxydes die überschüssig zugesetzte schweflige Säure durch Einleiten von luftfreier Kohlensäure austrieb.

In einem dritten Falle bediente ich mich zur Vanadinbestimmung des gewichtsanalytischen Verfahrens von C. Friedheim, welches sehr gute Resultate lieferte.[3]

Zur Ermittelung des Wassergehaltes wurde stets eine gesonderte Portion in ein Kugelrohr eingewogen, das Wasser im trockenen Luftstrom durch Erhitzen ausgetrieben und in einem Chlorcalciumrohr zur Wägung gebracht.

Es wurden in 100 Teilen gefunden:

	1.	2.	3.	Mittel
ThO_2	47.62	47.87	47.48	47.66
V_2O_5	32.87	33.06	32.98	32.97
H_2O	19.66	19.36	19.59	19.54
	100.15	100.29	100.05	100.17

Hiernach verhält sich:

$$ThO_2 : V_2O_5 : H_2O = 18 : 18 : 108$$
$$= 1 : 1 : 6$$

und die Zusammensetzung des wiederholt erhaltenen Thoriumvanadates ist: $ThO_2 . V_2O_5 . 6H_2O$, oder wenn man ein Molekül Wasser zur Konstitution rechnet: $Th(HVO_4)_2 . 5H_2O$.

	Mol.-Gew.	Ber. %	Im Mittel gef.
ThO_2	263.87	47.59	47.66
V_2O_5	182.6	32.93	32.97
H_2O	108.0	19.48	19.54
	554.47	100.00	100.17

Es liegt also ein einfach zusammengesetztes sekundäres vanadinsaures Thorium vor, das aus Thoriumchlorid und Ammoniummetavanadat unter Wasseraufnahme entstanden war. Im feuchten Zustande ist dasselbe gelb, mit einem Stich ins grünliche, auſserordentlich voluminös und setzt sich langsam aus der Flüssigkeit ab. Im trockenen Zustande ist das Vanadat etwas dunkler und deutlich grüngelb gefärbt; es hält auch nach dem Trocknen bei 100° bis

[1] *Lieb. Ann.* **240**, 56.
[2] *Lieb. Ann.* **263**, 68.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 353.

zur Gewichtskonstanz aufser dem Konstitutionswasser noch weitere fünf Moleküle Wasser zurück. In Säuren, auch in verdünnten Säuren, ist das Thoriumvanadat verhältnismäfsig leicht mit gelber Farbe löslich; die Gelbfärbung rührt von Dissoziation des Vanadates durch Säure her.

Schliefslich ist noch darauf hinzuweisen, dafs obiges Vanadat in gleicher Weise einfach zusammengesetzt ist, wie das erhaltene Phosphat; beide sind sekundäre Salze:

$$Th(HPO_4)_2.1H_2O \quad \text{und} \quad Th(HVO_4)_2.5H_2O.$$

Dieselben sind charakteristisch für Thorium, denn Thoriumsalze sind durch freie Orthophosphorsäure weifs, durch eine Lösung von metavanadinsauren Salzen gelb quantitativ fällbar.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1894.

Chemische Untersuchung des Topases.

Von

Paul Jannasch und James Locke.

Vorläufige Mitteilung.

Mit einer Figur im Text.

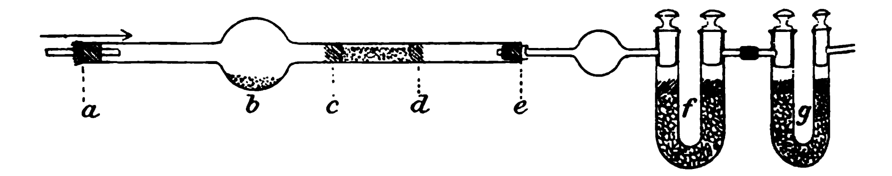
Der Wassergehalt des Topases.

Im Anschlufs an eine genaue analytische Untersuchung des Axinits[1] von Oisans haben wir gegenwärtig das Studium des Topases unternommen, um auch für diese noch wenig analysierte, wichtige silicium- und fluorhaltige Verbindung einen klareren Einblick in deren chemische Konstitutionsverhältnisse zu gewinnen.

In der folgenden vorläufigen Mitteilung möchten wir nur auf den jetzt von uns vermittelst einer höchst einfachen Bestimmungsmethode gefundenen Wassergehalt des Topases die Aufmerksamkeit gelenkt haben.

Ausführung der Wasserbestimmung.

Das Prinzip unserer Methode beruht darauf, dafs man das Mineral mit reinem Bleioxyd[2] zusammenschmilzt, wodurch es äufserst eicht aufgeschlossen wird, und sodann das dadurch in Freiheit gesetzte Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auffängt. Zur Ausführung des Verfahrens benutzten wir ein Kugelrohr aus Kaliglas, in dessen Kugel sich ungefähr 6mal so viel Bleioxyd, wie die zur Analyse genommene Substanzmenge beträgt, befindet, und dessen dem Chlorcalcium zunächst liegender Rohrteil ebenfalls eine Schicht Bleioxyd enthält. Zum leichteren Verständnis unseres Apparates geben wir die nachstehende Abbildung desselben:



[1] *Diese Zeitschr.* **6**, 57.

[2] Auf die bezüglichen historischen Angaben über die Anwendung des Bleioxyds zur Wasserbestimmung in Silikaten kommen wir in unserer späteren ausführlichen Abhandlung zurück.

Das Rohr *a e* ist 26 cm lang; von *a* bis zu *b* sind 11 und
ı *b* bis zu *e* 15 cm. Der Durchmesser des Rohres im Lichten
rägt etwas über 1 cm und der Inhalt der möglichst dickwandig
›lasenen Kugel = 25 ccm. Zwischen *c d* befindet sich eine 4.5
5 cm lange Schicht Bleioxyd, an jedem Ende mit einem Glas-
lebausch abgeschlossen.

Die von uns benutzten Chlorcalciumröhren haben sich als sehr
ktisch bewährt. Dieselben können durch eine einfache Viertel-
hung des Hahnes geöffnet und geschlossen werden. Das für die
ısseraufnahme bestimmte Rohr *f* wurde mit einem Kugelrohr ver-
en, damit man das bei der Reaktion auftretende Wasser deutlich
ırnimmt. Die Glasstöpsel müssen derartig sorgfältig und tief
geschliffen sein, dafs man dieselben für einen sicheren Verschlufs
ht erst einzufetten braucht, was leicht zu Versuchsfehlern führt.
s nur als Schutz dienende Rohr *g* wird nicht gewogen.

Nachdem man das Rohr mit dem Bleioxyd vollständig beschickt
l letzteres durch Erhitzen in einem wasserfreien Luftstrome u. s. f.
rocknet hat, schreitet man zu der Einfüllung der Substanz. Von
a feingepulverten Topas werden ungefähr 0.5—0.6 g angewandt.
n Zweck des Einfüllens bedient man sich einer engen, aus Glanz-
r Schreibpapier gefalteten, etwa 12—14 cm langen Rinne. Sie
d hinreichend tief in das Rohr eingeschoben und das im Ein-
liffröhrchen gewogene Pulver auf den aufserhalb befindlichen
geren Teil derselben zweckmäfsig verteilt aufgeschüttet. Sodann
rt man die Vorrichtung so weit in das Rohr ein, bis das Vorder-
e in die Mitte der Kugel gelangt ist, worauf man das Pulver
tels einer elastischen Federfahne in die Kugel selbst befördert.
:ch schliefsliches Umdrehen der Mulde, rotierende Bewegungen
dem Federbart und andere geschickte Manipulationen läfst sich
Einbringen des Analysenmateriales leicht und vollständig er-
hen.

Jetzt wird das Rohr verschlossen und das Silikat mit dem
oxyd durch eine ab und zu stofsweise zwischen dem Daumen
Zeigefinger der linken Hand ausgeführte Rohrdrehung recht
g gemischt. Dieses Mengen kann auch durch einen passend
gerichteten Drahthaken erfolgen. Die ganze mechanische Opera-
des Füllens und Mischens nimmt kaum 5 Minuten Zeit in An-
ıch. Sobald das Kugelrohr so gefüllt und schiefslich durch leises
klopfen mit einem Durchgangskanal über dem vorgelegten Blei-
l versehen ist, klammert man dasselbe wieder ein und setzt es

in Verbindung mit einem tadellosen Trockenapparat und diesen letzteren mit dem Glasgasometer, worauf die Chlorcalciumröhren vorgelegt werden. Man leitet nun einen nicht zu schnellen Luftstrom durch den Apparat und fängt die Kugel zu erhitzen an, zuerst vorsichtig, allmählich kräftiger und am Ende mit voller Flamme. Es ist zweckmäfsig, zwei Brenner zu benutzen, den ersten blofs zur Schmelze und den anderen zum Forttreiben des Wassers aus der Bleioxydschicht. Der ganze Prozefs ist in ungefähr einer Viertelstunde beendet. Nach dem Löschen der Flammen läfst man das Rohr in einem gemäfsigten Gasstrome sich etwas abkühlen und entfernt sodann das Chlorcalciumrohr zur späteren Wägung desselben nach etwa $^1/_2$ Stunde.

Um absolut genaue Resultate zu erzielen, erscheint es geboten, die folgenden Vorsichtsmafsregeln gewissenhaft einzuhalten.

1) Das zur Verwendung kommende gereinigte Kugelrohr mufs durch Saugen und gleichzeitiges Erwärmen gut ausgetrocknet werden.

2) Das Bleioxyd mufs chemisch rein und vollkommen trocken sein. Um es wasserfrei zu erhalten, glüht man zuvörderst eine gröfsere Portion des Präparates im Platintiegel anhaltend unter fortwährendem Umrühren bis nahe zum Schmelzen, läfst es darauf im Exsiccator erkalten und bewahrt es in einer gut verschlossenen Glasstöpselflasche über Ätzkali auf.

3) Nachdem man das Bleioxyd in das Rohr eingefüllt und einen Gang für den Luftstrom hergestellt hat, trocknet man alles im Rohr befindliche Bleioxyd in einem absolut wasserfreien Luftstrome durch anhaltendes Erhitzen (ohne hierbei das Präparat anzuschmelzen) nochmals vollständig aus und läfst sodann im Luftstrome erkalten, worauf man den Gasometerhahn zudreht und ein am Ausgange interimistisch angebrachtes Glasrohr verschliefst. Unter Umständen hat man sich durch eine zweite Trocknungsprobe zu vergewissern, ob alles anhaftende Wasser wirklich aus dem Bleioxyd ausgetrieben wurde, wobei alsdann nicht der leiseste Wasserhauch im leeren Teile der Röhre entstehen darf.

Aufser diesen unumgänglichen Vorsichtsmafsregeln haben wir bei der Ausführung unserer Bestimmungen alle in Gebrauch genommenen Schläuche, Glasröhrchen und Gummistöpsel zuvor im Exsiccator aufbewahrt, sowie das Mineralpulver selbst vor der endgültigen Abwägung wenigstens 6 Stunden über Kali oder konzentrierter Schwefelsäure stehen lassen.

In jeder der am Schlufs angegebenen Analysen konnten wir

s im kalten Teile des Rohres und später in der Kugel des Chlorlciumrohres sich kondensierende Wasser deutlich als Beschlag und ch in Form kleiner Tröpfchen sehen. Das in dem Topas vorndene Fluor bleibt vollständig bei der Bleischmelze zurück; irgend lche Spuren von Glasätzungen waren niemals zu beobachten, ensowenig von ausgeschiedenem Kieselsäurehydrat (aus SiF_4) herhrende Trübungen in den vorhandenen Wassertröpfchen.

Das zu den Bestimmungen angewandte Material wurde aushmslos nur vollkommen frischen und durchsichtigen Krystallen, nzlich frei von jeder Beimengung, entnommen.

Die Menge des Wassers scheint in den verschiedenen Vorkommssen des Minerals ziemlich zu variieren, erwies sich aber in vielen ystallen desselben Fundortes als ein konstanter Faktor.

In nachstehender Zusammenstellung geben wir die von uns erltenen Resultate:

I. Topas aus San Luis in Mexico. Zur Ausführung von Analyse 1 und 2 rden farblose, für Analyse 3 gelbbraune, klare Krystalle von Mittelgröfse ıutzt.

1) 0.5128 g Substanz gaben	= 0.0040 g H_2O	= 0.79 %
2) 0.5234 „ „ „	= 0.0046 „ „	= 0.88 %
3) 0.4890 „ „ „	= 0.0036 „ „	= 0.74 %
	im Mittel	= 0.80 %

II. Grofse wasserhelle Krystalle vom Ilmengebirge.

1) 0.5422 g Substanz gaben	= 0.0057 g H_2O	= 1.05 %
2) 0.5554 „ „ „	= 0.0055 „ „	= 0.99 %
	im Mittel	= 1.02 %

III. Kleine klare, hellfarbige Krystalle von Schneckenstein.

1) 0.5743 g Substanz gaben	= 0.0073 g H_2O	= 1.27 %
2) 0.5564 „ „ „	= 0.0071 g „	= 1.28 %
	im Mittel	= 1.28 %

IV. Topas aus Capao da Lana in Brasilien, ein klarer, rotgelber Einzelrstall von über 20 g Schwere. Dieses Material verdanken wir der freundıen Auswahl des Herrn Prof. LIEBISCH in Göttingen.

1) 0.4954 g Substanz gaben	= 0.0140 g H_2O	= 2.82 %
2) 0.6308 „ „ „	= 0.0164 „ „	= 2.60 %
3) 0.5263 „ „ „	= 0.0140 „ „	= 2.66 %
	im Mittel	= 2.69 %

Um einen zweifellosen Beweis für die Reinheit des von uns gewandten Bleioxydes zu liefern, führten wir einen sogenannten nden Versuch mit dem uns zur Verfügung stehenden Präparate s, indem wir dasselbe im getrockneten Luftstrome genau unter

den Versuchsbedingungen der ganzen Analyse bei vorgelegten Chlorcalciumröhren schmolzen. Die bei diesem Versuch gefundene Wassermenge betrug 0.0005 g, also einen zufälligen Versuchsfehler von 0.1 % für 0.5 g Substanz. Ferner stellten wir uns eine besondere Menge von Bleioxyd in der Art dar, dafs wir chemisch reinen Bleizucker mit einem geringen Überschufs (nach Berechnung) von ebenfalls reinem Ammonkarbonat in kochend heifser Lösung fällten, den erhaltenen krystallinischen Niederschlag nur durch wiederholtes Dekantieren mit kochendem Wasser völlig auswuschen, bis eine Probe des verdampften Waschwassers keinen Rückstand mehr hinterliefs, darauf das Bleikarbonat direkt in eine grofse Platinschale spülten, auf dem Wasserbade trockneten und schliefslich über freier Flamme bis zur vollständigen Verwandlung in gelbes Oxyd unter fleifsigem Umrühren mit einem Platinspatel erhitzten. Mit diesem Material wurden 0.5378 g noch gröbliches Topaspulver unter den obigen Versuchsbedingungen 10 Minuten zusammengeschmolzen und hierbei 0.0117 g Wasser = 2.18 % erhalten.

In einem dritten Falle haben wir unser chemisch reines Präparat von Bleioxyd in einem Platintiegel längere Zeit geschmolzen und die Schmelze in einem Achatmörser zerrieben. Dieses Material gab mit 0.5761 g Topas vom Ilmengebirge (neuer Krystall) geglüht = 0.0045 g Wasser = 0.80 %, wonach sich der Durchschnittsgehalt dieses Topases (siehe weiter oben die Analysen) auf 0.95 % Wasser berechnet.

Die von uns ausgearbeitete Wasserbestimmungsmethode läfst an Einfachheit und Sicherheit der Ausführung, sowie in der Genauigkeit der Resultate wohl nichts zu wünschen übrig. Aufserdem ist das Verfahren der allgemeinsten Anwendung fähig.[1] Eine Reihe ausführlicher Topasanalysen behalten wir uns vor. Auch hierzu hat sich uns das Bleioxyd als ein ausgezeichnetes Aufschliefsungsmittel für so widerstandsfähige Mineralien wie der Topas bewährt. Wir nehmen diese Schmelze in einem Platintiegel vor und sind schon jetzt imstande, nach unserem Verfahren die sämtlichen Bestandteile

[1] Für die direkte Wasserbestimmung in Gesteinen ist nur in den seltensten Fällen ein Zusammenschmelzen des Pulvers mit Bleioxyd erforderlich; es genügt hier meistens ein einfaches Glühen des nicht zu feinen Materiales mit der Gasflamme, unter Umständen zum Schlufs vor der Gebläselampe. Schaltet man gleichzeitig noch ein Natronkalkrohr ein, so läfst sich damit auch eine Kohlensäurebestimmung verbinden.

s Minerales (Fluor selbstverständlich ausgenommen), rasch und ollkommen genau zu bestimmen.

Bleioxyd- und Bleichromatschmelzen in einem Platinschiffchen u annähernd genauen Wasserbestimmungen wie im Kugelrohr sollen leichfalls versucht werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Februar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1894.

Bestimmung des Wassers in hygroskopischen Substanzen.

Von

PAUL JANNASCH und JAMES LOCKE.

Nachträgliche Mitteilung.

Eine kleine Abänderung des in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Apparates gestattet das Wasser auf eine sehr einfache und genaue Weise in hygroskopischen Körpern zu bestimmen. Die von uns zu diesem Zwecke benutzte Einrichtung wird durch die beifolgende Abbildung leicht verständlich sein:



Der Schenkel *a b* des dreifach gebogenen und in der Mitte teilweise aufgeblasenen Substanzrohres aus Kaliglas hat eine Länge von 6 cm bei einer Weite von 1.2 cm im Lichten, während *c d* 2 cm lang ist. Der Inhalt des Gefäſses *A* beträgt 25 ccm. Bei *g* ist das Rohr *r* luftdicht eingeschliffen, und besonders möge man beachten, daſs sich *a b* bei *b* nicht verengt, um dadurch ein glattes und vollständiges Einfüllen der Substanz zu erreichen. Zwischen *e* und *f* liegt eine 5 cm lange Schicht Bleioxyd, durch Glaswolle auf beiden Seiten zusammengehalten.

Nachdem man alle Feuchtigkeit aus dem im Ansatzrohr befindlichen Bleioxyd durch Erhitzen in einem trocknen Luftstrome ausgetrieben hat, schlieſst man dasselbe nach dem Erkalten einstweilen ab. Nun wird die Substanz zunächst zwischen Flieſspapier möglichst gut abgepreſst und alsdann schnell in das bereits früher für sich gewogene Gefäſs A hineingebracht, mit den Stöpseln wieder verschlossen und von neuem gewogen, worauf man durch dasselbe von einem Gasometer aus einen völlig getrockneten Luftstrom hinüberleitet und von 5 zu 5 Minuten die Wägung kontrolliert bis zu einem unveränderlichen Gewichte des Apparates. Im Verlaufe von 15 bis 20 Minuten nimmt das Gewicht der Substanz nicht mehr ab, und es darf dann dieselbe als lufttrocken angesehen werden.

Indem man weiterhin das Schliffende g der Bleioxydröhre ver-
:hlossen hält, verbindet man das andere Ende derselben mit den hlorcalciumröhren. Unmittelbar hierauf schüttet man zu der Sub-anz in *A* die 6fache Menge ihres Gewichtes an frisch getrocknetem !eioxyd und mengt durch vorsichtiges Schütteln und Klopfen auf e Handfläche so gut wie möglich. Jetzt erübrigt nur noch das beschickte Gefäfs rasch mit den bereit stehenden Apparatenteilen Verbindung zu bringen und das chemisch gebundene Wasser rch Erhitzen im Gasstrome etc. auszutreiben. Man bedient sich ›rzu einer höchstens zollhohen, beweglichen Flamme und richtet r allem sein Augenmerk darauf, dafs sich dabei die Temperatur nicht hoch steigert, damit das Glas nicht gleichzeitig angegriffen wird.

Das Wasser aus hygroskopischen Substanzen, wie Calcium-lorid, Magnesiumchlorid, Thoriumbromid[1] etc. ist in Wirklichkeit bei ativ niederen Hitzegraden vollständig austreibbar. Durchschnittlich lang uns solches unter den hier angegebenen Bedingungen in etwa —30 Minuten. Die bei dem Erhitzen von Halogenen gleichzeitig tweichenden Säuremengen werden von dem überschüssigen Blei-yd vollkommen sicher zurückgehalten. Unser im obigen be-ıriebener Apparat besitzt den grofsen Vorzug, dafs seine Einzel-le rasch auseinandernehmbar, verschliefsbar und ebenso schnell eder zusammenfügbar sind, wodurch eine Einwirkung der feuchten ıft auf die Substanz nach Möglichkeit ausgeschlossen erscheint.

Heidelberg, Universitätslaboratorium im Februar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1894.

[1] *Diese Zeitschr.* **5**, 283.

Berichtigung.

Von P. Jannasch.

Im vorigen Hefte dieser Zeitschrift Seite 1 berichtet Herr Böttinger über eine neue sehr vorteilhafte Vorschrift, reine ıorerde zu gewinnen. In Beziehung hierauf möchte ich nachstehend rauf aufmerksam machen, dafs ich diese Methode zusammen mit n Herren James Locke und Joseph Lesinsky schon früher[1] zur ırstellung gröfserer Mengen reiner Thorerde, aus welcher wir da-ıls ein schön krystallisierendes Bromid und Jodid erhielten, an-wandt habe. Unsere Arbeit über Thoriumderivate wird fortgesetzt.

Heidelberg, Universitätslaborat., Februar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1894.

[1] *Diese Zeitschrift* 5, 285.

Eine Prioritätseinwendung gegen M. CAREY LEA.

Von

W. SPRING.

Das soeben erschienene Heft 1 des 6. Bandes dieser Zeitschrift enthält eine zweite Abhandlung von CAREY LEA „Über endothermische Reaktionen, verursacht durch mechanische Kraft", in welcher folgendes zu lesen ist (S. 3):

„Es steht demnach zweifellos fest, daſs keine wirkliche Umwandlung mechanischer Energie in chemische bisher bekannt ist..." Ferner: „In meiner ersten Abhandlung habe ich, wie ich glaube, mit Erfolg qualitativ nachgewiesen, daſs es möglich ist, wirklich endothermische Reaktionen durch mechanische Kraft hervorzubringen."

Demzufolge wäre das, was man heute von den chemischen Vorgängen, welche durch mechanische Energie hervorgebracht werden, weiſs, allein dem amerikanischen Forscher zu verdanken. Dieses ist wohl nicht der Fall, denn auch abgesehen von vereinzelten Angaben, die weit zurückgreifen, habe ich schon vor mehr als 15 Jahren eine ganze Reihe chemischer Verbindungen, resp. Zersetzungen durch mechanische Kraft hervorgebracht und mich wörtlich in folgender Weise ausgesprochen:

„Les derniers faits que je viens de rappeler établissent certainement la possibilité de déterminer les corps à entrer en réaction chimique par le seul secours d'une énergie mécanique." [1]

Die besondere Wirkung des gleitenden Druckes, dem einfachen Druck gegenüber, auf welche CAREY LEA viel Gewicht legt, habe ich an verschiedenen Stellen schon hervorgehoben. Schlieſslich habe ich die in Frage kommenden Erscheinungen auf eine Diffusion der festen Substanz (feste Lösung) zurückgeführt und auch nachgewiesen, daſs das chemische Gleichgewicht sich hier wie sonst geltend macht.

Infolgedessen kann ich die Arbeit CAREY LEAS nur als eine Fortsetzung, resp. Bestätigung meiner Versuche betrachten, und obwohl diese in der zweiten Abhandlung des Autors gar keine Erwähnung gefunden haben, werde ich meinen Versuchsplan, welchen ich mir seit lange vorbehalten habe, ohne Einschränkung ausführen, sobald es mir die Verhältnisse erlauben werden.

Lüttich, 26. Februar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1894.

---

[1] *Bull. Acad. Belg.* (1883) [3] t. V.

Über ein krystallisiertes, neutrales Magnesiumkarbonat.

Von

Dr. K. Kippenberger.

Aus dem pharmaceutischen Institut und Laborat. f. angewandte Chemie der Universität München.)

Gelegentlich einer umfangreichen Studie über die Bestimmung er Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern, wie über die Bildung inzelner kohlensaurer Salze und Doppelsalze kohlensaurer und oppeltkohlensaurer Verbindungen, untersuchte ich auch die Einrirkung doppeltkohlensaurer Alkalien auf Magnesium-, Calcium-, 'erro- und Mangankarbonat, wie auch auf Eisenhydroxyd, sämtiche in frisch gefälltem Zustande.

Auffallend reichlich erschien die Löslichkeit des Magnesiumarbonats in doppeltkohlensauren Alkalilösungen.

0 ccm einer 22.05 % igen $KHCO_3$ lösung vermochte so 1.4688 $MgCO_3$, in äquimolekularen Verhältnissen aus Magnesiumsulfat- und Natriumkarbonatlösung frisch gefällt, zu lösen; das Gesamtvolumen der Flüssigkeit betrug sodann	174.5 ccm
5 ccm derselben $KHCO_3$ lösung mit 25 ccm H_2O verdünnt löste: 2.0563 $MgCO_3$, Gesamtvolumen der Flüssigkeit	220.1 ccm
0 ccm derselben $KHCO_3$ lösung mit 40 ccm H_2O verdünnt löste: 1.2928 $MgCO_3$, Gesamtvolumen der Flüssigkeit	166.9 ccm
) ccm einer 9.11 % igen $NaHCO_3$ lösung löste unter gleichen Verhältnissen: 2.9963 $MgCO_3$, Gesamtvolumen der Flüssigkeit . .	297.8 ccm
ccm derselben $NaHCO_3$ lösung + 25 ccm H_2O löste: 1.6098 $MgCO_3$, Gesamtvolumen der Flüssigkeit	183.1 ccm
ccm derselben $NaHCO_3$ lösung + 40 ccm H_2O löste: 0.8813 $MgCO_3$, Gesamtvolumen der Flüssigkeit	122.9 ccm

Auf die Karbonate der alkalischen Erden übt doppelkohlenures Alkali keine lösende Einwirkung aus; hier scheint sogar eine rminderung der Löslichkeit einzutreten, da bei Gegenwart doppelthlensauren Alkalis nicht einmal die geringe Menge Calciumkarbonat Lösung ging, welche sich bei den Lösungsversuchen in reinem asser als gelöst vorfand. Ebenso sind auch Ferrihydroxyd und ungankarbonat in doppeltkohlensaurer Alkalilösung völlig unlöslich. was anders verhält es sich dagegen mit frisch gefälltem Ferrorbonat; hier wurden beständig geringe Mengen Eisen in Lösung funden.

Läſst man die Lösung des frisch gefällten Magnesiumkarbonates in doppeltkohlensaurer Alkalilösung stehen, so beginnen sich nach Verlauf von 1—2 Stunden kleine Krystalle auszuscheiden und nach etwa 18 Stunden ist diese Ausscheidung vollendet. Meine Vermutung, daſs diese Krystalle aus reinem Magnesiumkarbonat bestehen, bestätigte sich durch die Analyse, welche ich weiter unten angeben werde.

Das unter Anwendung von Kaliumbikarbonat hergestellte Magnesiumkarbonat fällt in seiner Krystallform beständig gröſser aus als wie das mit Hilfe der Natronverbindung gewonnene Präparat. Ersteres stellte kleine, harte, in Wasser wenig und in verdünnter Säure langsam lösliche Körnchen dar; letzteres ist in seinem Äuſseren jenem gleich, mit dem Unterschiede der etwas kleineren krystallinischen Struktur. Beide Präparate auf Alkaligehalt geprüft, ergaben völlige Abwesenheit desselben.

Die Bestimmung der Magnesia geschah einerseits gewichtsanalytisch durch Übersättigung der angesäuerten Lösung mit Ammoniak, eventuellen Zusatz von Chlorammonium und darauffolgende Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Letztere, nach 24 Stunden langem Stehenlassen abfiltriert und sodann mit $2^1/_2\,^0/_0$iger Ammonflüssigkeit ausgewaschen, wurde nun durch Erwärmen im Platintiegel und späteres Erhitzen, zuletzt über dem Gebläse, in die pyrophosphorsaure Verbindung der Magnesia übergeführt und als solche gewogen. Es sind, zumal in den letzten 2 Jahren, von verschiedenen Seiten Einwände gegen die Genauigkeit dieser Methode angegeben worden. Da ich nun gelegentlich der oben erwähnten Arbeit über die Kohlensäure und kohlensaure Salze in Wässern gezwungen war, zahlreiche Bestimmungen der Magnesia nach dieser Methode auszuführen, so habe ich nie solche Differenzen in den erhaltenen Resultaten konstatieren können, wie die angedeuteten in der Litteratur befindlichen Einwände dies angeben. Allerdings kann eine geringe Löslichkeit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in der Ammonflüssigkeit und hauptsächlich in der zum Auswaschen benutzten Ammonlösung nicht vermieden werden und aus diesem Grunde fallen die Resultate beständig um ein geringes zu niedrig aus.

Andererseits wurde die Magnesia durch Erwärmen des Präparates und späteres Glühen über dem Gebläse bestimmt, wobei Magnesiumoxyd zurückblieb. Hierbei fallen die Zahlen zumeist um ein geringes zu hoch aus, indem Magnesiumoxyd, wie ich dies zu öfterem konstatieren konnte, leicht Feuchtigkeit und noch leichter Kohlensäure

aus der Luft anzieht. Aufserdem ist das Magnesiumoxyd beim Glühen in sehr minimaler Menge flüchtig; man kann sich hiervon durch Erhitzen desselben bei starker Glut, z. B. im Glasrohr im Verbrennungsofen leicht überzeugen; es genügt aber auch schon ein Erhitzen über dem Gebläse im Platintiegel, um an dem Deckel des letzteren einen leichten Anflug von Magnesiumoxyd wahrnehmen zu können. Diese Fehlerquelle ist aber bei dem Glühen über dem Gebläse belanglos. Es wurde auch versucht, den Magnesiumoxydgehalt durch Titration mit verdünnter Säure festzustellen. Wie die Resultate zeigten, giebt hier jedoch eine Titration ungenaue Zahlen, indem sich das Präparat nur schwer löst, daher mit Normalsäure gearbeitet werden mufste, worauf der Überschufs der Säure nach Entfernung der Kohlensäure durch Erhitzen mit 0.10 Normal Kalilauge zurückgenommen wurde. Die dabei erhaltenen Resultate können nicht geeignet sein, mafsgebend zu erscheinen; sie dürfen nur als Ergänzung zu den anderen Bestimmungen betrachtet werden.

Die Kohlensäurebestimmung geschah fast in allen Fällen mit Hülfe des Bunsenschen Apparates durch Gewichtsverlust; die hierbei leicht entstehenden Fehlerquellen, durch welche absolut konstante Zahlen nie erhalten werden können, sind zu bekannt, um dieselben hier noch näher erörtern zu müssen. Indirekt konnte der Kohlensäuregehalt durch Berechnung des Glühverlustes erhalten werden, was bei Bestimmung des Wassergehaltes durchgehends in Anwendung kam, da mir diese Methode im vorliegenden Falle genauer erschien als die der Erhitzung im Glasrohr und Auffangen des Wasserdampfes im Chlorcalciumrohr, oder anderen geeigneten Absorptionsmitteln.

Die Analyse der von der überstehenden Flüssigkeit getrennten, sodann mit reinem Wasser ausgewaschenen und hierauf auf Thonteller und später zwischen Fliefspapier von der adhärierenden Feuchtigkeit völlig befreiten Krystalle führte zu folgenden Resultaten:

Analyse des unter Anwendung von Kaliumbikarbonat hergestellten Präparates.

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.0714	Substanz	$= 0.0532$	$Mg_2P_2O_7$	$= 26.85\,\%$ MgO
0.1357	„	$= 0.0999$	„	$= 26.53\,\%$ „
0.1541	„	$= 0.1121$	„	$= 26.32\,\%$ „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.1912 Substanz	= 0.0508 Verlust	= 26.52 % MgO	und	73.48 %	$H_2O + CO_2$
0.2160 "	= 0.0578 "	= 26.75 % "	"	73.25 %	"
0.3215 "	= 0.0852 "	= 26.50 % "	"	73.50 %	"

Durch Titration mit norm. H_2SO_4 und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ norm. KOH:

0.4784 Substanz = 6.18 ccm N.Säure = 0.1236 MgO = 25.84 % MgO
0.4406 " = 5.86 " " " = 0.1172 " = 26.60 % "

CO_2:

Im BUNSENschen Apparat bestimmt:

0.2945 Substanz	= 0.0849	Verlust	= 28.82 % CO_2
0.2476 "	= 0.0715	"	= 28.88 % "
0.1737 "	= 0.0697	"	= 28.61 % "
0.4230 "	= 0.1188	"	= 28.10 % "

Durch Erhitzen im Glasrohr nach Art der Elementaranalyse und Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge:

0.1925 Substanz = 0.0561 Gewichtszunahme der KOH fl. = 29.14 % CO_2.

Durch Berechnung aus dem Glühverlust ergiebt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel $4MgCO_3 + 15H_2O$:

H_2O:	44.44	44.21	44.46 %.
CO_2:	28.93	28.70	28.95 %.

Analyse des unter Anwendung von Natriumbikarbonat hergestellten Präparates.

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.0886 Substanz = 0.0660 $Mg_2P_2O_7$ = 26.84 % MgO
0.0957 " = 0.0711 " = 26.77 % "

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.1551 Substanz	= 0.0415 Rückstand	= 26.76 % MgO	und	73.24 %	$H_2O + CO_2$
0.1700 "	= 0.0453 "	= 26.64 % "	"	73.36 %	"

Durch Titration mit n. H_2SO_4 und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ n. KOH:

0.2149 Substanz = 2.72 ccm N.Säure = 25.31 % MgO
0.1839 " = 2.40 " " = 26.10 % "

CO_2:

Im BUNSENschen Apparat bestimmt:

0.2402 Substanz	= 0.0691	Verlust	= 28.77 % CO_2
0.1434 "	= 0.0421	"	= 29.35 % "
0.2048 "	= 0.0593	"	= 28.96 % "

Durch Erhitzen im Glasrohr und Absorption der getrockneten Kohlensäure durch Kalilauge:

0.1926 Substanz = 0.0563 Gewichtszunahme der KOH flüssigkeit = 29.23 % CO_2

Durch Berechnung aus dem Glühverlust ergiebt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel: $4MgCO_3 + 15H_2O$:

H_2O: 44.20 44.32 %.
CO_2: 28.69 28.81 %.

Die Resultate der Analyse zeigen also durchgehends Gleichmäfsig-
:eit, soweit dieselbe bei Anwendung der Bestimmungsmethoden iberhaupt erreicht werden kann und ergaben, dafs beide Präparate, lie mit Kalium- und die mit Natriumbikarbonat hergestellte Ver-
)indung, identisch sind und eine dem Magnesiumoxydgehalt ent-
prechende Kohlensäuremenge zur Bildung neutralen Salzes haben.

Der Zusammensetzung entspricht am besten die Formel:

$$4MgCO_3 + 15H_2O,$$

ür welche Verbindung sich berechnet:

MgO : 26.402 %
CO_2 : 29.042 %
H_2O : 44.555 %

vährend beispielsweise die nächst dieser in Betracht kommenden ?ormeln:

$MgCO_3 + 3^1/_2H_2O$ und	$MgCO_3 + 4H_2O$
MgO : 27.21 %	MgO : 25.641 %
CO_2 : 29.93 %	CO_2 : 28.256 %
H_2O : 42.86 %	H_2O : 46.150 %

ıthalten.

Die erhaltenen Analysenbelege weisen mit der gröfsten Wahr-
:heinlichkeit auf die erstgenannte Verbindung: $4MgCO_3 + 15H_2O$ hin.

Als ich die Litteratur über die Einwirkung von doppeltkohlen-
·urem Alkali auf Magnesiumkarbonat, sowie die des Magnesium-
ırbonates selbst, durchsah, fand ich eine Anzahl Arbeiten, welche rar die Einwirkung von kohlensauren Alkaliverbindungen und zwar ıuptsächlich die der Alkalimonokarbonate auf Magnesiumkarbonat wähnen, von denen indessen keine zu den von mir erhaltenen Re-
ltaten geführt haben.

Man kennt so eine Doppelverbindung $K_2CO_3 + MgCO_3 + 4aq.$, erhalten durch gerieren von Magnesiumoxyd mit doppeltkohlensaurem Kali bei 60—70°; ferner Verbindung $MgCO_3 + KHCO_3 + 8aq.$, welche sich aus einer Mischung von Chlor-
gnesium — und 2fachkohlensaurer Kalilösung, letztere im Überschusse an-
vandt, nach einigen Tagen als triklinische Krystalle ausscheidet. Deville lte $Na_2CO_3 + MgCO_3$ in analoger Weise wie das entsprechende Kalisalz her; erhielt dasselbe wasserfrei, während Nörgard aus wässerigem schwefel-
ren Magnesium, nach dem Versetzen mit kohlensaurem Natrium bis fast bleibenden Trübung, bei niedriger Temperatur ein Salz mit 15 aq. in rhom-
:hen Prismen erhielt. Sämtliche Salze sind meist zersetzlich.[1] — Durch leiten von gasförmiger Kohlensäure in Wasser, in welchem Magnesia alba

[1] Sämtliche Angaben vergl. Graham-Otto, *Ausf. Lehrb. d. anorg. Chemie.* Aufl. 3. Abt. Seite 753 und 750.

suspendiert ist, entsteht eine Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia. Läfst man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so scheiden sich aus derselben allmählich warzenförmig gruppierte, zarte Nadeln des rhombischen Systems von wasserhaltigem neutralem kohlensauren Magnesium aus, der Formel $MgCO_3 + 3aq.$ entsprechend.[1] Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man die Lösung eines Magnesiasalzes mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali fällt, den Niederschlag (basisches Salz) durch Filtration trennt und das Filtrat hinstellt. Hier hat sich infolge der bei der Fällung freiwerdenden Kohlensäure ein Teil der Magnesia als doppeltkohlensaures Salz gelöst. Bei Winterkälte krystallisiert aus den Lösungen des doppeltkohlensauren Magnesiums neben der Verbindung $MgCO_3 + 3aq.$ eine solche mit 5 Mol. H_2O aus, welche sich an der Luft leicht in die erstere Verbindung umwandelt. Sowohl MARIGNAC[2] als DAMOUR[3] erhielten aus einer freiwillig verdunstenden Lösung von doppelkohlensaurer Magnesia auch Krystalle von der Formel $MgCO_3 + 4aq.$ und KITTEL[4] fand in einer Flasche, welche eine solche Lösung enthielt, Krystalle von der Formel $5MgO, 4CO_2, + 16 aq.$[5]

Man hat nun eine ganze Reihe von wasserhaltigen Salzen des Magnesiumkarbonates hergestellt, so:

$MgCO_3, H_2O$; $MgCO_3, 2H_2O$; $MgCO_3, 3H_2O$; $MgCO_3, 4H_2O$; $MgCO_3, 5H_2O$: über die hauptsächlich SÉNARMONT, NÖRGAARD, MARIGNAC, FRITSCHE, DAMOUR, JÖRGENSEN, BECKURTS und KRAUT berichtet haben. Diese Verbindungen wurden zumeist unter Beobachtung bestimmter Temperaturverhältnisse aus Magnesiumsulfat und doppeltkohlensaurer Kalilösung, also aus doppeltkohlensaurer Magnesialösung, hergestellt. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle hierauf, wie auf die sehr umfangreiche Litteratur der weit bekannteren basischen kohlensauren Verbindung des Magnesiums näher einzugehen; es möge der Hinweis auf jene Angaben genügen.

BECKURTS, welcher zahlreiche, mit Hilfe von freier Kohlensäure aus Magnesia alba und gebranntem Dolomit (PATTINSONS Verfahren) hergestellte Präparate untersucht hat, fand die Zusammensetzung derselben stets der Formel $MgCO_3 + 3H_2O$ entsprechend.[6]

Diese Präparate sind jedoch sämtlich mit dem nach meinem Verfahren gewonnenen, neutralen Magnesiumkarbonat nicht identisch, und Herr Prof. Dr. BECKURTS-Braunschweig, dem ich Muster meiner mit Hilfe von Kalium- und Natriumbikarbonat bereiteten krystallinischen neutralen Magnesiumkarbonate nebst Beschreibung des Verfahrens und Angabe der erhaltenen analytischen Resultate zusandte, hatte die Liebenswürdigkeit, mir mitzuteilen, dafs die von ihm mit Hilfe von freier Kohlensäure gewonnenen Magnesiumkar-

[1] FRITSCHE, *Pogg. Ann.* **37**, 304.
[2] *Journ. pr. Chem.* **69**, 60.
[3] *Journ. pr. Chem.* **71**, 375.
[4] *Jahresber.* [1857] Seite 150.
[5] GRAHAM-OTTO, *Ausf. Lehrb. d. anorg. Chem.* 5. Aufl. 3. Abt. Seite 750, 751.
[6] *Arch. Pharm.* **18**, 429; **19**, 13.

bonate nie einen so niedrigen Magnesiumoxydgehalt als das von mir dargestellte Präparat gehabt haben, und dafs die Präparate auch im äufseren voneinander verschieden seien.

Meine oben angegebenen Versuche nebst analytischen Belegen über das dargestellte Magnesiumkarbonatsalz führte mich nun zu weiteren Versuchen, die ich im folgenden mitteilen möchte.

Der Umstand, dafs Calciumkarbonat wie auch Eisenhydroxyd in doppeltkohlensaurer Alkalilösung ganz unlöslich sind, giebt Veranlassung zur Aufstellung eines Verfahrens, aus natürlich vorkommenden magnesiasalzhaltigen Gesteinsarten, wie Magnesit, Dolomit, Bitterspat, sowie aus den Kainit- und Karnallitlaugen etc. direkt reines Magnesiumkarbonat und zwar von neutraler Beschaffenheit unter enorm geringen Herstellungsunkosten zu gewinnen, indem man das Gestein nach dem Zerkleinern zunächst in roher Salzsäure oder Salpetersäure löst, unter wenig Erwärmen oxydiert und diese Lösung, welche also neben Magnesium, Calciumsalz, eventuell vorhandenes Eisen in der Oxydform enthält, mit Sodalösung im geringen Überschusse fällt und nun den entweder abgeprefsten oder abfiltrierten Niederschlag mit genügend Alkalibikarbonatlösung vermischt, tüchtig durchschüttelt, dann rationell einige Zeit (etwa 20 Minuten) wartet, bis die Einwirkung auf Magnesiumkarbonat eine vollständige geworden und nun allmählich von dem Ungelösten koliert oder filtriert. Das Ungelöste besteht hier aus Calciumkarbonat und Eisenhydroxyd, während sich Magnesiumkarbonat in Lösung befindet und beim Stehenlassen in passenden Gefäfsen auskrystallisiert. Hierzu eignen sich am besten nicht zu niedere Glashafen. Es bedarf zum Auskrystallisieren keiner vorherigen Eindampfung, sofern man natürlich nicht mit zu verdünnten Lösungen gearbeitet hat. Eine Erhitzung ist sogar sorgfältig zu vermeiden, da sich sonst basisches Salz abscheiden mufs.

Ich stellte das Präparat z. B. aus einer Mischung von:

60 g Magnesit, 10 g Eisenoxyd und 25 g unreiner Kreide

her durch Lösen in roher Salzsäure, Erhitzen unter Zusatz von Salpetersäure, bis Ferricyankalium in einer Probe der Flüssigkeit keinen blauen Niederschlag mehr erzeugte, Zusatz von Kaliumbikarbonatlösung, Filtration nach einiger Zeit und nunmehriges Auskrystallisierenlassen des Salzes. Auch aus diesem, also doch höchst unreinen Ausgangsmaterial, gewann ich ein Präparat, dessen Analyse in gleichmäfsig erhaltenen Zahlen die oben angegebene Zu-

sammensetzung des mit reinen Ausgangsprodukten gewonnenen Magnesiumkarbonates zeigte.[1]

Frisch gefälltes Magnesiumkarbonat löst sich nun auch in Magnesiumsulfat-, wie in Magnesiumchloridlösung in bestimmten Verhältnissen auf und in dieser Thatsache werden sich einige der oben angeführten Darstellungsarten krystallisierten Magnesiumkarbonates begründen, wenigstens ist es möglich, auch aus diesen Lösungen ein krystallisiertes Präparat zu gewinnen. Nach meiner Ansicht bildet sich sowohl beim Digerieren von frisch gefälltem Magnesiumkarbonat mit gelöstem Magnesiumsalz, wie auch beim Versetzen einer Magnesiasalzlösung mit gelöstem Alkalikarbonat bis zum Beginn der bleibenden Trübung eine Doppelverbindung von Magnesiumsulfat bezw. -chlorid mit Magnesiumkarbonat, deren konstante Bildungsfähigkeit ich in meiner zu Anfang dieser Arbeit erwähnten Studie näher erörtert habe.

Zur Feststellung des chemischen Vorganges bei der Einwirkung von Alkalibikarbonatlösung auf frisch gefälltes Magnesiumkarbonat mögen nun noch folgende Versuche erwähnt werden:

300 ccm einer 16.80 %igen Magnesiumsulfatlösung wurden mit 300 ccm 14.84 %iger Natriumkarbonatlösung gefällt, wobei sich, unter Annahme der glatten Umsetzung von $MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + Na_2SO_4$, die ganze in Lösung befindliche Menge Magnesiumsulfat mit dem zugesetzten Natriumkarbonat zu Magnesiumkarbonat und Natriumsulfat umsetzte. Andererseits wurden, ebenfalls in äquimolekularen Verhältnissen aus 20 ccm 35.44 %iger Calciumchloridlösung mit 45.6 ccm 14.84 %iger Natriumkarbonatlösung, Calciumkarbonat gefällt und nunmehr beide breiförmigen Flüssigkeiten zusammengefügt, mit 300 ccm einer 22.5 %igen Kaliumbikarbonatlösung nach und nach vermischt und das Ganze mit 34.4 ccm Wasser auf 1 l Volumen ergänzt.

In einem zweiten Versuche gelangten in Wirkung:

160 ccm Magnesiumsulfat- und 160 ccm Natriumkarbonatlösung, sodann 20 ccm Calciumchlorid- mit 45.6 ccm Natriumkarbonatlösung und

240 ccm 5.4 %iger Natriumbikarbonatlösung, worauf mit 374.4 ccm Wasser auf 1 l Volumen verdünnt wurde.

Versuch I: $KHCO_3$ als Lösungsmittel für $MgCO_3$ ergab nach

[1] Das Verfahren ist für die technische Verwertung durch Anmeldung zum Patent geschützt.

4 Minuten langer Einwirkung ein Filtrat, das sich beim Erhitzen stark trübte. Calcium liefs sich in der Flüssigkeit nicht nachweisen. 10 ccm auf 100 ccm verdünnt und in 40 ccm hiervon die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, ergab nach dem Trocknen, Erhitzen und Glühen im Platintiegel 0.0990 $Mg_2P_2O_7$ oder 1.87 Magnesiumkarbonat in 100 ccm Flüssigkeit. Es hatten also die vorhandenen 67.5 $KHCO_3$ 18.73 $MgCO_3$ zu lösen vermocht.

Nach etwa 3 Stunden langem Stehen begannen sich aus der Flüssigkeit kleine Magnesiumkarbonatkrystalle auszuscheiden. Ein anderes, nach 24 Stunden langem Stehen erhaltenes Filtrat, konnte daher nur noch einen kleinen Teil des Magnesiumkarbonates gelöst enthalten, da, wie ich dies oben schon bemerkte, die Abscheidung des Magnesiumkarbonates nach 24 Stunden als beendet angesehen werden darf. Ich fand in 25 ccm 0.0900 $Mg_2P_2O_7$ = 0.27 Magnesiumkarbonat in 100 ccm Flüssigkeit, und nach 14 Tagen waren in 100 ccm Flüssigkeit nur mehr 0.23 Magnesiumkarbonat enthalten (25 ccm = 0.07675 $Mg_2P_2O_7$).

Quantitativ noch reichlicher erscheint die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates bei Anwendung von Natriumbikarbonat. Versuch II, bei welchem in 1000 ccm nur 12.96 g $NaHCO_3$ enthalten waren, enthielten nach 10 Minuten langer Einwirkung 9.95 g Magnesiumkarbonat gelöst; auch hier war das Filtrat völlig frei von Calcium und verhielt sich auch sonst genau so, wie die bei Benutzung der Kaliverbindung erhaltene Lösungsflüssigkeit. Nach 24 Stunden wurden aus 25 ccm Filtrat 0.0625 $Mg_2P_2O_7$ erhalten = 0.189 $MgCO_3$ pro 100 ccm Flüssigkeit, und nach 14 Tage langem Stehen ergaben 25 ccm Filtrat 0.0575 $Mg_2P_2O_7$ = 0.174 $MgCO_3$ pro 100 ccm Flüssigkeit.

Konzentration der benutzten Alkalibikarbonatlösung, sowie wohl auch Druckverhältnisse beeinflussen den Grad der Löslichkeit des Magnesiumkarbonates in diesen, was ja natürlich erscheint, sobald man den chemischen Verlauf bei diesen Vorgängen theoretisch erwägt.

Es bildet sich in dem vorliegenden Falle weder eine Verbindung $K_2CO_3 + MgCO_3$, noch eine solche von $KHCO_3 + MgCO_3$ im strengeren Sinne des Wortes, sondern der chemische Vorgang vollzieht sich in der Weise, dafs sich hier eine Doppelverbindung von Alkali und Magnesium als Sesquikarbonate bildet, welche Verbindung sich dann allmählich unter Abscheidung von Magnesium-

karbonat zersetzt. Dabei wird Kohlensäure frei, welche aber von dem Alkalisesquikarbonat in Lösung direkt wieder gebunden wird, wodurch sich Alkalibikarbonatlösung — hier gewissermaſsen die Extraktionslauge des Magnesiumkarbonates — also immer wieder regeneriert und die Herstellungsunkosten des Präparates dadurch sehr ermäſsigt.

Die Rückbildung von Alkalibikarbonat kann durch weitere Lösungsversuche unter Benützung der nach Auskrystallisation des Magnesiumkarbonates und Filtration gewonnenen Flüssigkeit bewiesen werden: 50 ccm der bei oben angegebenen Versuchen restierenden Flüssigkeit, welche nach meiner Anschauung die Kaliumverbindung als Bikarbonat und zwar in ursprünglicher Stärke enthalten muſste, ergab nach Zusatz von Magnesiumkarbonat, in äquimolekularen Verhältnissen aus 15 ccm 16.80%iger $MgSO_4$- und 16 ccm 14.84%iger Na_2CO_3-Lösung getrennt für sich frisch gefällt, nach 15minutenlanger Einwirkung ein Filtrat, welches in 5 ccm: 0.1019 $Mg_2P_2O_7$ ergab, bezügl. in den 50 ccm: 1.23 Magnesiumkarbonat gelöst enthielt.

50 ccm der anderen Flüssigkeit, welche die Natriumverbindung in verdünnterer Lösung enthielt, ergab nach Zusatz von Magnesiumkarbonat, frisch gefällt in äquimolekularen Verhältnissen aus 8 ccm 16.80%iger $MgSO_4$- und 8 ccm 14.84%iger Na_2CO_3-Lösung, nach 15 minutenlanger Einwirkung in 5 ccm Filtrat: 0.0737 $Mg_2P_2O_7$, was 0.736 Magnesiumkarbonat in der zur Anwendung gelangten 50 ccm Lösung entspricht.

Der neutrale Charakter des sich ausscheidenden Magnesiumkarbonates wird bedingt durch die Gegenwart von freier Kohlensäure, bezügl. die der doppeltkohlensauren Alkalilösung. Der Prozeſs dürfte demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$3K_2CO_3.CO_2 + 6MgCO_3 = 2Mg_3(CO_3)_3.CO_2 + K_6(CO_3)_3.CO_2$$

und umgekehrt, wobei die Salze in wasserfreiem Zustande angenommen sind.

Würde sich hingegen eine Doppelverbindung von Alkalikarbonat mit Magnesiumkarbonat gebildet haben, so müſste in der Lösung der Verbindung, zumal im konzentrierten Zustande, Magnesiumsulfatlösung eine Abscheidung von Karbonat ergeben; dies ist jedoch nicht der Fall, denn es läſst sich eine Lösung von Magnesiumsulfat ohne auch nur die geringste Trübung zu erzeugen in beliebiger Menge zusetzen; sobald man aber der Lösung absichtlich eine geringe Menge Alkalikarbonatlösung zufügt, tritt bei Magnesiumsulfatzusatz

die Abscheidung basischen Magnesiumkarbonates ein. Andererseits müfste die nach Auskrystallisation des Magnesiumkarbonates restierende Flüssigkeit, welche, wie ich oben gezeigt habe, immer noch eine geringe Menge Magnesiumkarbonat gelöst enthält, beim Erhitzen eine bleibende Abscheidung liefern. Jedoch auch dies tritt nicht ein, wohl entsteht beim Erhitzen ein Niederschlag, dieser löst sich aber unter der Einwirkung des im Überschusse vorhandenen Alkalibikarbonates wieder zu Sesquikarbonat auf und gerade die Massenwirkung des gelösten Alkalibikarbonates dürfte der Grund sein, dafs nicht absolut sämtliche gelöste Menge Magnesiumkarbonat auszukrystallisieren vermag. Auch wäre wohl anzunehmen, dafs sich eine Doppelverbindung von Alkalikarbonat und Magnesiumkarbonat aus ihren Komponenten sofort bilden müsse, wenn man diese in statu nascendi aufeinander einwirken läfst. Es entsteht ja allerdings auch hier eine geringe Löslichkeit des Magnesiumkarbonates und man kann hier mit Recht von einer Doppelverbindung beider Körper sprechen, indessen ist in diesem Falle die Menge des in Lösung tretenden Magnesiumkarbonates eine sehr geringe.

50 ccm	einer	24.87 %igen	K_2CO_3-Lösung	löste z. B.:	0.2350 $MgCO_3$
25 „	„	24.87 %igen	„	+ 25 ccm H_2O verdünnt:	0.1058 $MgCO_3$
10 „	„	24.87 %igen	„	+ 40 ccm H_2O „ :	0.0705 „
	und				
50 ccm	einer	5.30 %igen	Na_2CO_3-Lösung	vermochte zu lösen:	0.0881 $MgCO_3$
25 „	„	5.30 %igen	„	+ 25 ccm H_2O verdünnt:	0.0529 $MgCO_3$
10 „	„	5.30 %igen	„	+ 40 ccm H_2O „ :	0.0353 „

Wie oben schon erwähnt, läfst sich nun die Menge des durch Alkalibikarbonat unter Bildung von Sesquikarbonatdoppelverbindung gelösten Magnesiumkarbonates nicht durch eng begrenzte Zahlenverhältnisse angeben, da der Grad der Löslichkeit durch Konzentration der angewandten Alkalibikarbonatlösung wie durch Druckverhältnisse veränderlich wird und es erscheint auch die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates — bezüglich der Doppelverbindung — durch die Mengenzufuhr des frisch gefällten Karbonates beeinflufst zu sein, so dafs eine Massenwirkung des Alkalibikarbonates eintreten wird. In einem Falle gelang es mir durch successiven Zusatz von aus Magnesiumsulfat- und Natriumkarbonatlösung in äquimolekularen Verhältnissen frisch gefällten Magnesiumkarbonates mit 5.63 $KHCO_3$ 5.63 $MgCO_3$ in Lösung zu erhalten, das Volumen der Flüssigkeit betrug sodann 2 l. In einem anderen Falle löste sich mit Hilfe derselben Menge $KHCO_3$ bei sofortigem Zusatz von mehr Magnesiumkarbonat, 7.05 des letzteren; hier betrug das Volumen

der Flüssigkeit $2^1/_2$ l. Besonders in dem letzteren Falle war nicht sämtliches gelöstes Magnesiumkarbonat in Form von Sesquikarbonat vorhanden, sondern es hatte sich vielmehr eine geringe Menge als doppeltkohlensaure Magnesia gelöst, indem die Abscheidung des Magnesiumkarbonates aus Magnesiumsulfat durch Alkalikarbonat je nach Konzentration und Temperatur der angewandten Lösungen basischer ausfällt und dadurch die freiwerdende Menge Kohlensäure einen Teil des Magnesiumkarbonates schon von Anfang an in Lösung führt. Wendet man aber zu den Versuchen ausgewaschenes Magnesiumkarbonat an, so können sich auch hier weder konstante, noch der Berechnung gleichkommende Zahlen ergeben, da das Karbonat in diesem Falle ein mehr basischeres ist, als das in äquimolekularen Verhältnissen gefällte und nicht ausgewaschene Karbonat und sich hier zunächst das Magnesiumhydroxyd mit Alkalibikarbonat zu Alkalikarbonat und Magnesiumkarbonat umsetzt und sodann letzteres mitsamt der übrigen Menge Magnesiumkarbonat mit dem noch vorhandenen Bikarbonat des Alkali in Wirkung tritt. —

Die leichte Zersetzungsfähigkeit der Doppelverbindung beider Sesquikarbonate in neutrales Magnesiumkarbonat und Rückbildung von Alkalibikarbonat begründet sich durch die Unbeständigkeit aller kohlensauren Verbindungen des Magnesiums, welche mehr Kohlensäure enthalten, als zur Bildung von Monokarbonat entspricht, indem sich Magnesiumsesquikarbonat und ebenso schnell Magnesiumbikarbonat in Magnesiumkarbonat und freie Kohlensäure dissoziieren. Nur wenn gröfsere Mengen völlig freier Kohlensäure vorhanden sind, vermag die doppeltkohlensaure Verbindung des Magnesiums längere Zeit beständig zu bleiben und ist die Menge der freien Kohlensäure eine ziemlich grofse, so kann man in diesem Falle von der Gegenwart eines Sesquikarbonates natürlich nicht sprechen; überwiegt aber die vorhandene freie Kohlensäure nur um ein geringes diejenige Menge Kohlensäure, welche zur Bildung von Bikarbonat der Berechnung nach entspricht, so beginnt schon sofort eine Dissoziation in Sesquikarbonat bezüglich Karbonat und freie Kohlensäure einzutreten und ich möchte behaupten, dafs es eine Existenz eines Magnesiumbikarbonates ohne Gegenwart freier Kohlensäure, also die eines idealen $MgCO_3 . CO_2$ oder $MgH_2(CO_3)_2$ überhaupt nicht giebt. Ich bin zu diesen Schlüssen auf Grund eingehenderer Untersuchungen gelegentlich meiner in dieser Arbeit schon öfters citierten Studie über die Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern gelangt und verweise daher auch hier auf das

meine obige Behauptung beweisende analytische Material an jener Stelle.[1]

Ganz im Gegensatz zu der Unbeständigkeit des Magnesiumbikarbonates und -sesquikarbonates steht nun die Beständigkeit des Magnesiummonokarbonates, welche ich an den nach meinem Verfahren hergestellten Präparaten gelegentlich der Untersuchung des Verhaltens derselben beim Aussetzen der Luft, der wasserentziehenden Einwirkung von Schwefelsäure und beim gleichmäſsigen Erhitzen konstatieren konnte und die hier Interesse erregenden Resultate dieser Untersuchungen sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Bei diesen Versuchen wurde das Präparat in genau gewogenen flachen Platinschalen, so wie solche zur Weinanalyse üblich sind, in möglichst gleichmäſsiger Ausbreitung der Luft ausgesetzt.

Das mit Kaliumbikarbonat dargestellte, aus gröſseren Kryställchen bestehende Präparat erlitt Verlustprozente:

Unter Anwendung von	Nach 15 St. langem Liegen im Schwefelsäure-Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur	Sodann im möglichst gleichmäſsig erwärmten Luftbade					
		$3^1/_2$ Stund. bei		je 2 Stunden bei			3St. bei
		65 °C.	70 °C.	100 °C.	125 °C.	150 °C.	170 °C.
0.3497 Substanz	8.86	9.38	—	24.79	32.43	—	39.61
0.4839 „	8.74	9.12	—	23.62	30.67	—	39.26
0.4120 „ (in grob gepulv. Zustand.)	8.71	—	10.10	27.52	—	36.96	39.37

Das mit Hilfe von Natriumbikarbonat dargestellte Präparat, aus kleineren Krystallen bestehend, ergab Verlustprozente:

Unter Anwendung von	Nach 16 Stunden langem Liegen im Schwefelsäure-Exsikkator bei gewöhnl. Temperatur	Sodann im möglichst gleichmäſsig erwärmten Luftbade			
		3 Stunden	je $2^1/_2$ Stunden		
		bei 60 ° C.	bei 100 °C.	bei 150 °C.	bei 170 °C.
0.2250 Sustanz	8.51	9.60	28.04	36.76	—
0.2516 „	8.22	9.34	27.19	36.45	39.86

[1] *Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.* Jahrg. 1. Heft 5 u. f. Dr. E. Wolffs Verlag, München.

Analyse des 4 Wochen lang trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzten Präparates.

Zur Anwendung gelangte hier das mit Hilfe von Kaliumbikarbonat dargestellte Präparat, gröfserer krystallinischer Struktur.

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.12045 Substanz = 0.0974 $Mg_2P_2O_7$ = 29.14 % MgO.

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.3183 Substanz = 0.0943 Rückstand = 29.63 % MgO und 70.37 % $H_2O + CO_2$
0.2036 „ = 0.0600 „ = 29.47 % „ „ 70.53 % „ „

CO_2:

Im Bunsenschen Apparat bestimmt:

0.2378 Substanz = 0.0761 Verlust = 32.00 % CO_2
0.4585 „ = 0.1491 „ = 32.52 % „

Durch Berechnung aus dem Glühverlust ergiebt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel

$2MgCO_3 + 5^1/_2 H_2O$:

H_2O: 37.41, 37.57 %

CO_2: 33.29, 33.45 %,

und unter Zugrundlage der Formel $MgCO_3 + 3H_2O$:

H_2O: 38.57, 38.73 %

CO_2: 31.17, 31.33 %.

Analyse der der wasserentziehenden Einwirkung von Schwefelsäure im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzten Präparate.

Unter Anwendung von Kaliumbikarbonat hergestelltes Magnesiumkarbonat.

Das Präparat erlitt Verlustprozente:

Unter Anwendung von	Nach 5 Stunden	17 Stunden	21 Stunden	38 Stunden
1.1535 Substanz	8.21	8.25	8.26	8.26
1.0227 „	8.09	8.11	8.18	8.20

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.1520 Substanz = 0.1238 $Mg_2P_2O_7$ = 29.34 % MgO.

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.36225 Substanz = 0.1074 Rückstand = 29.65 % MgO und 70.35 % $H_2O + CO_2$
0.2727 „ = 0.08125 „ = 29.83 „ „ „ 70.17 „ „

CO_2:

Im BUNSENschen Apparat bestimmt:

0.3796 Substanz = 0.1223 Verlust = 32.24 % CO_2.

Durch Berechnung ergiebt sich unter Annahme der Richtigkeit er später erörterten Formel: $2MgCO_3 + 5^1/_2 H_2O$.

H_2O: 37.39, 37.21 %

CO_2: 33.27, 33.09 %

nd unter Zugrundlage der Formel $MgCO_3 + 3H_2O$:

H_2O: 38.55, 38.37 %

CO_2: 31.15, 30.97 %

Unter Anwendung von Natriumbikarbonat hergestelltes Mag-esiumkarbonat.

Das Präparat ergab Verlustprozente:

Unter Anwendung von	nach 2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen
1.0989 Substanz	8.12	8.14	8.14
1.7677 „	8.34	8.36	8.36

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.0963 Substanz = 0.0780 $Mg_2P_2O_7$ = 29.19 % MgO

0.1427 „ = 0.1161 „ = 29.59 % „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis m konstanten Gewicht:

0.3862 Substanz = 0.1133 Rückstand = 29.34 % MgO und 70.66 % $H_2O + CO_2$

0.3446 „ = 0.1018 „ = 29.40 % „ „ 70.60 % „

CO_2:

Im BUNSENschen Apparat bestimmt:

0.2807 Substanz = 0.0915 Verlust = 32.59 % CO_2

0.1862 „ = 0.0620 „ = 33.24 % „

Durch Berechnung ergiebt sich unter Annahme der Richtigkeit r später erörterten Formel: $2MgCO_3 + 5^1/_2 H_2O$:

H_2O: 37.70, 37.64 %

CO_2: 33.58, 33.52 %,

d unter Zugrundlage der Formel: $MgCO_3 + 3H_2O$:

H_2O: 38.86, 38,80 %

CO_2: 31.46, 31.40 %.

Die drei Analysenresultate ergeben, dafs das der trocknen Luft sgesetzte Präparat die gleiche Zusammensetzung wie die der sserentziehenden Wirkung von Schwefelsäure im Exsikkator bis m konstanten Gewicht ausgesetzten Salze zeigt. Die analytischen

Zahlen lassen auf die Verbindung $2MgCo_3 + 5^1/_2 H_2O$ schliefsen, könnten aber auch als die der Zusammensetzung $MgCO_3 + 3H_2O$ angenommen werden. Im ersteren Falle hat die ehemalige Verbindung $4MgCO_3 + 15H_2O$ glatt 4 bezw. 2 Moleküle H_2O-Verlust ergeben, im letzteren Falle sind 3 Moleküle H_2O ausgetreten, so dafs sich die Verbindung in $4MgCO_3 + 12H_2O$ bezw. $1MgCO_3 + 3H_2O$ umgewandelt hat.

Die Formel $2MgCO_3 + 5^1/_2 H_2O$ ergiebt nach der Berechnung:

MgO: 29.96 %
CO_2: 32.96 „
H_2O: 37.08 „

Die Verbindung $MgCO_3 + 3H_2O$ berechnet sich zu:

MgO: 29.0 %
CO_2: 31.8 „
H_2O: 39.2 „

Nimmt man von meinen oben angegebenen Analysenresultaten je das Mittel, so entsprechen die hierbei resultierenden Zahlen mehr zu Gunsten der ersteren Verbindung, also der von

$$2MgCO_3 + 5^1/_2 H_2O.$$

Analyse der im Luftbade längere Zeit auf 170° C. erhitzten Präparate.

Unter Anwendung von **Kaliumkarbonat** hergestelltes Magnesiumkarbonat.

Das Präparat erlitt Verlustprozente:

Unter Anwendung von	Nach Erhitzen im möglichst gleichmäfsig erwärmten Luftbade bei konstant 170° C. während		
	$4^1/_2$ Stunden	$9^1/_2$ Stunden	12 Stunden
1.0758 Substanz	40.84	41.37	41.37
1.0923 „	40.89	41.17	41.20

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.08455 Substanz = 0.1075 $Mg_2P_2O_7$ = 45.81 % MgO
0.0923 „ = 0.1166 „ = 45.52 „ „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.3226 Substanz = 0.1489 Rückstand = 46.19 % MgO und 53.82 % $H_2O + CO_2$
0.1789 „ = 0.0820 „ = 45.84 „ „ „ 54.16 „ „

CO_2:

Im Bunsenschen Apparat bestimmt:

0.1570 Substanz = 0.0794 Verlust = 50.57 % CO_2
0.1433 „ = 0.0737 „ = 51.43 „ „

Es war hierbei lediglich von Wichtigkeit zu konstatieren, ob beim Erhitzen des Salzes bei so hoher Temperatur eine Basizität

sselben eintritt; dies ist nun, wie die analytischen Zahlen ergeben, icht der Fall, da die gefundene Kohlensäuremengen im Verhältisse zum vorhandenen Magnesiumoxydgehalt stehen. Es ist mögch — die erhaltenen Zahlen deuten hin und wieder darauf hin —, afs hier kein absolut gleichmäfsiger Austritt von Wasser eintreten ist, d. h. keine absolut gleichmäfsige Erhitzung des Prärates stattfand; immerhin aber bewegen sich die Differenzen in o kleinen Zwischenräumen, dafs die angegebenen analytischen Zahlen wohl geeignet sind, die Neutralität des erhitzten Präparates aufser Zweifel zu setzen. Auch dieses erhitzte Präparat besitzt krystallinische Struktur. Versucht man die Zusammensetzung des Präparates durch eine Formel auszudrücken, so dürfte die Verbindung $MgCO_3 + {}^1/_6H_2O$ (96.58 % $MgCO_3$) oder $MgCO_3 + {}^1/_3H_2O$ (95.40 % $MgCO_3$), und zwar erstere mit gröfserer Wahrscheinlichkeit, vorliegen.

Das unter Anwendung von Natriumbikarbonat dargestellte Magnesiumkarbonat ergab Verlustprozente:

Unter Anwendung von	Nach Erhitzen im möglichst gleichmäfsig erwärmt. Luftbade bei nahezu 170°C. (Temperatur leider etwas schwankend) während 8 Stunden	13 Stunden	16 Stunden
1.5144 Substanz	38.76	39.11	39.25
1.9194 „	39.71	40.08	40.11

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.0950 Substanz = 0.1178 $Mg_2P_2O_7$ = 44.68 % MgO
0.1142 „ = 0.1411 „ = 44.52 „ „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis um konstanten Gewicht:

0.2595 Substanz = 0.1149 Rückstand = 44.28 % MgO und 55.72 % $H_2O + CO_2$
0.1916 „ = 0.0856 „ = 44.68 „ „ „ 55.32 „ „

CO_2:

Im Bunsenschen Apparat bestimmt:

0.1508 Substanz = 0.0735 Verlust = 48.74 % CO_2
0.2001 „ = 0.0971 „ = 48.53 „ „
0.2110 „ = 0.1032 „ = 48.91 „ „

Das Präparat hat offenbar etwas weniger H_2O-Verlust erlitten, als das aus der Kaliverbindung hergestellte, auf 170° erhitzte Präparat. Es dürfte dies in dem Umstande liegen, dafs die Temperatur durch Zwischenfälle nicht beständig auf 170° erhalten werden konnte. Auch dieses Präparat hat beim Erhitzen die krystallinische Struktur beibehalten. Die gefundenen Mengen Magnesiumoxyd:

44.52—44.68 % entsprechen 48.95—49.06 % Kohlensäure, was den durch die Analyse ermittelten Mengen annähernd gleichkommt, weshalb also auch hier die Neutralität des Präparates mit Bestimmtheit angenommen werden darf.

Es ergiebt sich von selbst, dafs auch sämtliche andere bis zu 170° C. erhitzten Präparate neutrale Beschaffenheit zeigen werden und sich somit das krystallisierte Magnesiumkarbonat bis zu einem gewissen Grade calcinieren läfst. Ich glaube bestimmt, dafs sich das Salz auch völlig vom Krystallwassergehalt befreien lassen kann, ohne dafs eine Basizität desselben eintritt, dadurch nämlich, dafs das Präparat in geeigneter Weise im Kohlensäurestrom erhitzt wird.

Ich habe nun aufser der Doppelverbindung von Magnesium- und Alkalisesquikarbonat auch noch solche mit den Chloriden, Sulfaten und Nitraten der Alkalien beobachtet und zum Teil quantitativ festgestellt. Das Magnesiumkarbonat scheidet sich nach wochenlangem Stehen aus den meisten dieser Verbindungen krystallinisch aus; die Quantität der in Lösung getretenen Menge Magnesiumkarbonat ist bei diesen Verbindungen indessen äufserst gering, so dafs von einer Verwendung dieser Doppelverbindungen für die Praxis behufs Herstellung krystallinischen Magnesiumkarbonates natürlich absolut keine Rede sein kann.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Über die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischer Verbindungen, von Harry C. Jones (*Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 623—656).

In der in *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 110 und 529 angegebenen Verbesserung liefert die Methode der Gefrierpunktserniedrigung selbst für sehr verdünnte wässerige Lösungen ein genaues Maſs der Dissoziation. Auffallenderweise geben organische Verbindungen ohne elektrolytische Dissoziation in sehr verdünnten Lösungen eine Molekularerniedrigung, welche die Konstante für Wasser weit übertrifft. Mit steigender Konzentration sinkt die Molekularerniedrigung auf ein Minimum, um von da ab entweder konstant zu bleiben, oder wieder zu wachsen, wie bei Rohrzucker und bei Glukose. *Hofmann.*

Prüfung der Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen, von Spencer Umfreville Pickering. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2766—2771.)

I. Gefrierpunkte. Zahlreiche Gefrierpunktsbestimmungen von Chorcalcium lösungen verschiedenster Konzentration. *Morahl.*

Über das Molekulargewicht der Persulfate und Permolybdate, von G. Moeller. (*Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 555—563.)

Nach der Gefrierpunktsmethode ergeben sich Werte, welche für die Formeln $S_2O_8(NH_4)_2$ resp. $S_2O_8K_2$ und $Mo_2O_8K_2$ resp. $Mo_2O_8(NH_4)_2$ sprechen. Übrigens ist G. Bredig für das Kaliumpersulfat schon früher zu dem gleichen Resultate gelangt (*Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 230). Auch R. Löwenherz gelangte durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens zu der Formel $K_2S_2O_8$. Vergl. *Diese Zeitschr.* **3**, 81. R. *Hofmann.*

Über das Molekulargewicht des Mercuronitrates nach kryoskopischer Bestimmung, von F. Canzoneri. (*Gazz. chim.* [1893] **11**, 432.)

Verfasser kommt zu dem Schlusse, daſs die Formel $O_2NHg—HgNO_3$ an anzunehmen sei. *Sertorius.*

Die Dichte gesättigter Dämpfe in ihrer Beziehung zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel, von F. M. Raoult. (*Compt. rend.* **117**, 833—837.)

Ein historisch-zusammenfassender Artikel.

Über die Berechnung der spezifischen Wärme der Gase bei höherer Temperatur, von G. Stimpfl. (*Dingl. Pol. Journ.* **74** [1893], 213—216, 235—238.)

Über Lösungen von Natrium-Silikaten; insbesondere auch über einen Einfluſs der Zeit auf deren Konstitution, von F. Kohlrausch. (*Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 773—791).

Das Salz Na_2SiO_3 leitet in verdünnter Lösung besser als alle anderen untersuchten Salze äquivalenter Konzentration, was durch einen erheblichen Zerfall in Alkali und Kieselsäure zu erklären ist; in konzentrierter Lösung gehört es zu den schlechtest leitenden Salzen. Das Silikat Na_2O, $3.4SiO_2$

leitet in sehr grofser Verdünnung gut, bei starker Konzentration sehr wenig. Als kieselsäurereichste Verbindung scheint in Lösung zu existieren $Na_2Si_2O_5$. Überschüssige Kieselsäure bleibt unverbunden. *Hofmann.*

Die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissoziation in Lösungen, von MEJER WILDERMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2881—2897.)

II. Gefrierpunkte. Weitere Entwickelung der früher (*Diese Zeitschr.* 5, 309 R.) aufgestellten Theorie.

Über die Dissoziationskonstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 742—750.)

Gesetze und Natur der Kohäsion, Teil II, von REGINALD A. FESSENDEN. (*Chem. News* **68**, 204—207.)

Über graphochemisches Rechnen, VI.: Das graphochemische System der Oxyde und Oxydkombinationen, von E. NICKEL. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 663—669.)

Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase, von G. BAKKER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 670—678.) *Hofmann.*

Über die Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten, von B. MOORE. (*Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 545—554.)

Zur Kenntnis der Löslichkeit von Mischkrystallen, von A. FOCK. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 657—662.)

Über das Brechungsvermögen des Phosphors. III. Brechungsvermögen einiger organischer Verbindungen des Phosphors, von FILIPPO ZECCHINI. (*Atti della R. Accad. Dei Lincei* [1893] **7**, 193.) *Sertorius.*

Über die Berechnung der optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen aus denjenigen der gemischten reinen Substanzen, von F. POCKELS. (*Jahrb. Mineral. Beibl.* 8, 117—179.) *E. Weinschenk.*

Über die Krystallformen optisch einachsiger Substanzen, deren Lösungen ein optisches Drehungsvermögen besitzen, von H. TRAUBE. I. und II. Mitteilung. (*Jahrb. Mineral. Beibl.* 8, 269—274 und 510—522.)

Über die Krystallform einiger weinsaurer Salze, von H. TRAUBE. I. und II. Mitteilung. (*Jahrb. Mineral. Beibl.* 8, 499—509 und 523—534.) *E. Weinschenk.*

Anorganische Chemie.

Zur Frage über das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen, von EM. SCHÖNE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 3011—3027.)

Polemik gegen L. ILOSVAY DE N. ILOSVA; SCHÖNE hält das von letzterem bestrittene Vorkommen von atmosphärischem Wasserstoffsuperoxyd aufrecht. *Moraht.*

Über die Darstellung von Kohlenstoff unter hohem Druck, von HENRI MOISSAN. (*Bull. soc. chim.* [1894] [3] **11**, 6—13.) Vgl. *Diese Zeitschr.* **3**, 475. Ref.

Im Kohlenstaub eingeschlossene Gase, von P. PHILLIPS BEDSON. (*Chem. News* 68, 187—188.)

Die Gase, welche eine Kohlenstaubprobe bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum abgab (30°, 50°, 60°, 80° und 100°), wurden quantitativ untersucht:

sie enthielten CO_2, O, CO, Olefine (C_nH_{2n}), Paraffine (C_nH_{2n+2}) und Stickstoff. Der Gehalt an Sauerstoff sank, der an Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen stieg mit der benutzten Temperatur; die Kohlenwasserstoffe besafsen nahezu die Durchschnittszusammensetzung des Propans C_3H_8. Einige Kohlensorten selbst zeigten ganz ähnliche Erscheinungen, während andere nur CO_2, O und N lieferten. Der Gehalt an leichtentzündlichen Kohlenwasserstoffen bildet einen der Faktoren für die Entzündlichkeit des Kohlenstaubes. *Moraht.*

Über ein neues Kohlenstoffsulfid, von Béla von Lengyel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2960—2968.)

Das elektrische Bogenlicht erzeugt in einer luftfreien, lebhaft bewegten Atmosphäre von trockenem Schwefelkohlenstoff neben einem schwarzen Körper eine tiefrote Flüssigkeit von Tricarboniumdisulfid, C_3S_2, das durch Kupferspäne vom gebildeten Schwefel und durch einen ganz trockenen Luftstrom von unzersetztem CS_2 befreit werden kann. Über den zur Darstellung erforderlichen Apparat vergl. Figur im Original. Das Trikarboniumdisulfid ist eine tiefrote, flüchtige, heftig zu Thränen reizende, scheinbar ungiftige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.27389, welche sich beim Erwärmen rasch, beim Stehen langsam zu einer schwarzen harten Masse von gleicher Zusammensetzung polymerisiert. Es sinkt in Wasser unter, löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme zu CO_2 und SO_2, und giebt mit KOH und NaOH dunkle, fast schwarze Lösungen, aus denen verdünnte Säuren schwarze Niederschläge abscheiden. Die schwarze Modifikation zersetzt sich beim Erwärmen zu Schwefel und einem schwefelhaltigen entzündlichen Gas, das nicht CS_2 ist. Das Trikarboniumdisulfid addiert in Chloroformlösung 6 Atome Br oder Cl, nicht J, unter Bildung gelber Niederschläge von $C_3S_2Br_6$, bezw. $C_3S_2Cl_6$. *Moraht.*

Die Metallderivate des Acetylens, von E. Keiser. (*Amer. Chem. Journ.* [1893] **15**, 535—546.)

Verfasser untersucht die Einwirkungen des Acetylens auf wässerige und alkalische Quecksilberlösungen, die sehr verschiedenartig verlaufen. Beim Einleiten des Gases in alkalische Quecksilberlösungen, z. B. in eine alkalische Lösung von Quecksilberjodid-Jodkalium, wird ein weifser flockiger Niederschlag erhalten, der wie das Kupfer- und Silbersalz des Acetylens, sehr explosiv ist, mit Salzsäure Acetylen entwickelt und die Zusammensetzung C_2Hg besitzt. Der beim Einleiten in wässerige Sublimatlösung erhaltene Körper ist dagegen nicht explosiv, entwickelt mit Säuren kein Acetylen, enthält Chlor und hat die Zusammensetzung $C_2(HgCl)_2 + {}^1/_2H_2O$. Der Wasserstoff des Acetylens ist durch die einwertige Gruppe HgCl vertreten. *Rosenheim.*

Über die Darstellung von metallischem Lithium, von Guntz. (*Compt. rend.* **117**, 732—733.)

Die Ausbeute an metallischem Lithium ist bei der Elektrolyse von Chlorlithium um so höher, je niedriger die Temperatur dabei gehalten wird. Man mischt deshalb das Salz mit der gleichen Menge Chlorkalium, wodurch eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 600° auf etwa 450° erreicht wird. Das Gemisch (200—300 g) wird in einem Porzellangefäfs über dem Brenner geschmolzen. Die positive Elektrode besteht aus einem Kohlenstäbchen, die negative aus einem Eisendraht, welcher in der Achse einer Glasröhre von 20 mm Durchmesser angebracht ist. Strom: 20 Volt und 10 Amp. Das so dargestellte

Lithium enthält 1—2 °/₀ Kalium. Die bei weitem schlechtere Ausbeute, welche die Elektrolyse von reinem Chlorlithium liefert, wird darauf zurückgeführt, dafs sich bei der höheren Schmelztemperatur dieses Salzes ein schlechter leitendes Subchlorid Li_2Cl am negativen Pole bildet, welches durch Diffusion in der geschmolzenen Masse an den positiven Pol gelangt, wo es sich unter Lichterscheinung wieder in LiCl verwandelt. Bei niedrigerer Temperatur findet dieser Kreislaufprozefs nicht statt. *Rich. Jos. Meyer.*

Über Fluorlithium, von C. Poulenc. (*Bull. Soc. Chim.* [1894] [3] **11**, 15—17.)

Amorphes wasserfreies Fluorlithium, welches man durch die Einwirkung gasförmiger Flufssäure auf Lithiumchlorid oder -oxyd erhält, wird in krystallisiertem Zustande gewonnen, wenn man es mit einem Gemisch von saurem Fluorkalium und Chlorkalium schmilzt und dann langsam erkalten läfst. Hierbei entstehen perlmutterglänzende Flitter und reguläre Oktaëder. Die erstere Form bildet sich allein, wenn nur Fluorkalium, die letztere, wenn nur Chlorkalium als Schmelzmittel verwendet wird. LiFl ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Hierin sowohl, wie in seiner im Vergleich zum Kalium- und Natriumfluorid geringeren Flüchtigkeit, besonders auch in der oktaëdrischen Form, in der es aus Alkalichloriden auskrystallisiert, bildet das Fluorlithium den Übergang zwischen den Alkali- und Erd-Fluoriden. *Rich. Jos. Meyer.*

Zur Berichtigung, von Victor Meyer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 3100.)

In der Abhandlung von V. Meyer und Riddle „über die Schmelzpunkte anorganischer Salze" (*Diese Zeitschr.* **5**, 489. R.) soll es für den Schmelzpunkt des Glaubersalzes 899° anstatt 843° heifsen. *Moraht.*

Über Magnesiumnitrid, von M. A. Smits. (*Rec. trav. chim.* **12**, 198—202.)

Das zuerst von Briegleb und Geuther durch Überleiten von trockenem NH_3 über erhitztes Magnesiumpulver dargestellte Magnesiumnitrid entspricht der Formel Mg_3N_2. *Hofmann.*

Vergleichende Chemie, von Emerson Reynalds. (*Nat. Rundsch.* [1893] **8**, 609—614.)

Rede, gehalten zur Eröffnung der chemischen Sektion der British Association zu Nottingham. Dieselbe enthält sehr interessante Vergleiche zwischen Silicium- und Kohlenstoffverbindungen und weist im Anschlusse hieran auf eine neue Bildungstheorie der natürlichen Silikate hin. Näheres im Original einzusehen. *Rosenheim.*

Über die Darstellung wasserfreier, krystallisierter Metallsilikate, von Hermann Traube. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2735—2736.)

Das durch Zusatz einer möglichst alkalifreien Wasserglaslösung zu Zinksulfat erhaltene amorphe Zinksilikat wurde nach dem Trocknen mit dem 8 fachen Gewicht geschmolzener Borsäure im Platintiegel etwa 10 Tage lang der höchsten Temperatur des Porzellanofens ausgesetzt. Es blieb nach dem Auslaugen mit Wasser ein weifses säureunlösliches Krystallpulver zurück, dessen Analyse die Formel $ZnSiO_3$ ergab. Es bildet kleine Prismen des rhombischen Systems, ist also ein Zinkpyroxen, isomorph mit dem natürlichen Enstatit $MgSiO_3$. *Moraht.*

Die Flüchtigkeit der Pyrophosphorsäure, von George Watson. (*Chem. News* **68**, 199—200.)

Die Versuche ergaben: Orthophosphorsäure wird unter 230—235° C. nicht völlig in Pyrophosphorsäure verwandelt. Bei 255 - 260° dagegen ist die Umwandlung in die Pyrosäure, welche bei derselben Temperatur flüchtig ist, vollständig. Demnach sind die Temperaturen der völligen Bildung der Pyrosäure

der Flüchtigkeit derselben identisch; analog verhält sich Orthoborsäure. Bildung von Metaphosphorsäure beginnt bei etwa 290—300° C. *Moraht.*

Kenntnis der Wismutsalze, von B. FISCHER und B. GRÜTZNER, I. Mitteilung. (*Arch. Pharm.* **231**, 680—686.)

Krystallisiertes basisches Wismutsalicylat von der Formel $BiOC_7H_5O_3$ t man durch Erhitzen von in der Kälte mit NH_3 aus $Bi(NO_3)_3$ in Essig- gefälltem Wismuthydroxyd (1 Molekül) mit 1 Molekül Salicylsäure in riger Suspension. In entsprechender Weise wird Wismutsubgallat von 'ormel $C_7H_5O_5 . Bi(OH)_2$ als schwefelgelbes von Nitrat und anderen Vernigungen freies Pulver erhalten, welches in Natronlauge ohne Rückstand h ist. *Hofmann.*

das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrophosphat, von TH. SALZER. (*Arch. Pharm.* **231**, 663—667.)

Nach GIRARD (*Compt. rend.* **56**, und GMELIN-KRAUTS Handbuch I, Seite 132) en Schwefelblumen auf eine wässerige Lösung von pyrophosphorsaurem n beim Kochen ein unter Bildung von Orthophosphorsäure und unterefeligsaurem Salz. Diese Angabe ist unrichtig. Der Schwefel entzieht bei höherer Temperatur dem neutralen pyrophosphorsauren Natron unter irkung des Wassers einen Teil des Alkalis unter Bildung von Thiosulfat, h ohne Umwandlung der Pyrophosphorsäure. In entsprechender Weise Brom. *Hofmann.*

schwarze (blaue) Modifikation des Schwefels, von F. KNAPP. (*Naturw. Rundsch.* [1893] 8, 301—304.)

7irkung des Quecksilberchlorürs auf Chlorsilber bei Gegenwart von Ammoniak, von U. ANTONY und G. TURI. (*Gazz. chim.* [1893] **9**, 231.)

Nach PESCI (*Gazz. chim.* [1891] **12**, 569) entsteht bei Behandlung von ksilberchlorür mit Ammoniak nicht $NH_2(Hg_2)Cl$, wie gewöhnlich angeen wird, sondern die Verbindung $NHg_2Cl.NH_4Cl$ und Hg_2. Wird eine ıung von Quecksilberchlorür und Silberchlorid mit Ammoniak behandelt, ht nicht alles Chlorsilber in Lösung, unter Umständen sogar keine Spur ı. Verfasser untersuchten dieses Verhalten und gingen dabei von der achtung PESCIS aus, indem sie annahmen, daſs das freie Quecksilber aus Silberchlorid metallisches Silber frei mache. Versuche in dieser Richtung tigten ihre Annahme. Werden AgCl und HgCl auf einem Filter mit NH_3 ıdelt, so beträgt der durch Bildung von metallischem Silber entstehende ıst nicht über 1.6 %. Bleiben dagegen die beiden Chloride sehr lange im akt mit NH_3, so wird, wenn AgCl in geringem Überschuſs vorhanden ist, freie Hg zur Reduktion von AgCl zu Ag verbraucht, so daſs zuletzt die arze Verbindung metallisches Ag statt Hg enthält, nach der Gleichung $Cl + 4AgCl + 8NH_3 = [2(NHg_2Cl . NH_4Cl) + 4Ag] + 4NH_4Cl$, und der Verlust % der angewandten Menge AgCl beträgt. Das Vorhandensein von freiem ieſs sich durch Erhitzen der Verbindung sicher nachweisen. *Sertorius.*

die Beständigkeit und die Aufbewahrung von verdünnten Sublimatlösungen, von LÉO VIGNON. (*Compt. rend.* **117**, 793—795.)

$^1/_{1000}$-Sublimatlösungen zersetzen sich in geschlossenen Gefäſsen aufbewahrt ıam, in offenen Gefäſsen sehr schnell. Die Färbung der Lösungen mit sin oder Indigocarmin ist geeignet, die Bildung von Oxychlorid zu ver-

zögern; durch Zusatz von Salzsäure oder Alkalichlorid erlangen Sublimatlösungen grofse Haltbarkeit. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Beständigkeit der Sublimatlösung 1:1000 an der Luft, von M. Tanret. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **29**, 63—64.)

Krystallisiertes Merkurojodid auf nassem Wege erhalten, von M. François. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **29**, 67—70.)

Man erhitzt 50 g HgJ_2 mit 100 g Anilin und 200 g Alkohol bis zur Lösung; nach dem Filtrieren läfst man mehrere Tage auskrystallisieren. Zum Filtrate vom ausgeschiedenen $J_2N_2HgH_4(C_6H_5)_2$ fügt man 350 g Äther. Nach 8 Tagen setzen sich gelbe Blättchen von HgJ ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht, dann mit siedendem Alkohol und Äther reinigt. *Hofmann.*

Über die Sublimation von rotem und gelbem Quecksilberjodid, von Berthelot. (*Compt. rend.* **117**, 827—828 und *Journ. Pharm. Chim.* [5] **29**, 70—71.)

Beim Sublimieren des roten Quecksilberjodids erhält man bekanntlich die gelbe Modifikation, welche sich jedoch in Berührung mit den geringsten Spuren von Krystallen der roten Form unter Wärmeentbindung in diese zurückverwandelt. Wird ein Gemisch beider Jodide zwischen zwei Glasplatten vorsichtig sublimiert, so erhält man als Sublimat wiederum beide Modifikationen. Die Annahme zweier isomerer Dampfformen des Quecksilberjodids auf Grund dieses Versuches weist Berthelot jedoch zurück, da bei demselben zweifellos etwas feiner Staub des roten Jodids von der unteren auf die obere Platte mitgerissen werde, wodurch eine partielle Umwandlung des gelben Jodids bewirkt werden müsse. Im gasförmigen Zustande scheine thatsächlich nur die gelbe Modifikation zu existieren. *Rich. Jos. Meyer.*

Einwirkung einiger Metalle auf die sauren Lösungen ihrer Chloride, von A. Ditte und R. Metzner. (*Compt. rend.* **117**, 691—694.)

Wird ein Zinnstab in eine mit Wasser überschichtete, salzsaure Zinnchlorürlösung getaucht, so bilden sich in der Nähe der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten sehr bald Zinnkrystalle. Diese Erscheinung beruht auf einer Elektrolyse, deren Mechanismus eingehend diskutiert wird. Analog verhält sich Cadmium in Berührung mit einer Lösung von Cadmiumchlorid, während Zink sich abweichend verhält. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die komplexen Säuren, welche die Molybdänsäure mit Titan- und Zirkonsäure bildet, von E. Péchard. (*Compt. rend.* **117**, 788—790.)

Fügt man Kieselfluorwasserstoffsäure zu einer heifsen Lösung von Ammoniummolybdat, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und scheidet beim Erkalten, falls die Lösung konzentriert ist, einen krystallinischen Niederschlag von Silikomolybdänsaurem Ammonium $2(NH_4)_2O . SiO_2 . 12MoO_3 + aq.$ ab, welches schon von Parmentier (*Compt. rend.* **112**, 1234) auf anderem Wege erhalten wurde. Aus verdünnten Lösungen fällt Salzsäure sofort dasselbe Salz. Zu gleicher Zeit entsteht Ammoniumfluoxymolybdat, welches aus dem Filtrate krystallisiert erhalten werden kann. Nach analoger Darstellungsweise wurden Titan- und Zirkonmolybdate erhalten, indem die Kieselfluorwasserstoffsäure durch Ammoniumfluotitanat oder -zirkonat ersetzt wurde.

Ammoniumtitanmolybdat $2(NH_4)_2O . TiO_2 . 12MoO_3 + 10H_2O$ krystallisiert in kleinen gelben, optisch aktiven Oktaëdern, welche in Wasser und Säuren löslich, in Ammonsalzen dagegen unlöslich sind.

Kaliumtitanmolybdat $2K_2O.TiO_2.12MoO_3+16H_2O$ durch Zufügen ı KCl zur Lösung des Ammoniumsalzes erhalten, bildet gelbe Prismen.

Eine freie Titanmolybdänsäure $TiO_2.12MoO_3+22H_2O$ wurde durch setzung des Quecksilberoxydulsalzes mittels Salzsäure, oder durch Ausütteln einer angesäuerten Lösung des Ammoniumsalzes mit Äther in schönen dgelben Prismen erhalten. Ganz dieselben Eigenschaften wie die Titanmolybe zeigten die beiden, sehr schön krystallisierenden Zirkonmolybdate:

$2(NH_4)_2O.ZrO_2.12MoO_3+10H_2O$ und $2K_2O.ZrO_2.12MoO_3+18H_2O$.

Rich. Jos. Meyer.

ınelle Darstellung von Chrom und Mangan bei hoher Temperatur, von HENRI MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [1894] [3] 11, 13—15.)

Manganoxydul wird mit Kohle gemischt und im elektrischen Flammenbogen Amp. 60 Volt) erhitzt. Die Reduktion ist in 5—6 Minuten vollendet und ergiebt)—120 g Mangankarbür von einer je nach der angewandten Menge des Kohlenffs wechselnden Zusammensetzung. Die Zersetzbarkeit durch Luftfeuchtigkeit chst mit zunehmendem C-Gehalt. Chromoxyd wird durch Kohle bei Betzung eines Stromes von 350 Amp. und 50 Volt in 8—10 Minuten reduziert. hinterbleibt ein glänzendes geschmolzenes Chromkarbür mit wechselndem Gehalt, aus welchem sich durch wiederholtes Erhitzen mit Chromoxyd leicht fse Mengen reinen metallischen Chroms erhalten lassen. Aus Chromeisenn wird auf die angegebene Weise eine vollkommene homogene Legierung ı Chrom und Eisen gewonnen, aus der man durch Schmelzen mit Salpeter ht Alkalichromat herstellen kann. *Rich. Jos. Meyer.*

ər das Mangansulfür, von M. ANTONY und P. DONNINI. (*Gazz. chim.* **23**, 6, 560.)

Das durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium aus ammoniakaliən Lösungen von Manganoxydulammoniumsalzen gefällte fleischrote Manganiir geht unter bestimmten Bedingungen leicht in einen grünen Körper über, ıen chemische Natur noch nicht genügend untersucht war. Die von ANTONY DONNINI erhaltenen Resultate sind folgende:

1) Es besteht kein chemischer Unterschied zwischen dem fleischroten dem grünen Mangansulfür. — 2) Beide Sulfide sind deutlich krystallinisch, ı konnte die Krystallform nicht festgestellt werden. — 3) Das fleischrote id verwandelt sich beim Erhitzen auf 300—320° direkt in die grüne Modiion. — 4) Beim Erhitzen verliert weder das fleischrote noch das grüne id Schwefel, letzteres auch dann nicht, wenn die Temperatur die zu seiner ung nötige Wärme übersteigt. — 5) Nur hinsichtlich des spezifischen Geıtes zeigt sich ein Unterschied insofern als nach den Bestimmungen der 'asser die grüne Modifikation schwerer ist als die fleischrote. *Sertorius.*

-Eisen, von H. N. WARREN. (*Chem. News* **68**, 200—201.)

Dasselbe entsteht durch Reduktion des getrockneten, aus Ferrochlorid mit ıx gefällten Ferroborats in Graphittiegeln mit der entsprechenden Menge le. Es enthält 4—5 °/₀ Bor, besitzt einen Bruch wie metallisches Mangan, Glas, löst sich schwer in Säuren und hat nahezu den gleichen Schmelzkt wie Gufseisen. Ferner entsteht es durch Reduktion von Ferrikarbonat · -Oxyd und Borsäure mit Holzkohle. Es erteilt auch grofsen Eisenmengen, nur wenige Zehntel Prozente Bor enthalten, fast den gleichen Bruch, den elbst besitzt. *Moraht.*

Über die durch fortgesetzte Deformation in der Kälte im Eisen stattfindenden Veränderungen, von G. Charpy. (*Compt. rend.* **117**, 850—853.)

Die α-Modifikation des schmiedbaren Eisens geht nach Osmond bei der Härtung des Stahles, d. h. bei hohem Erhitzen und nachfolgender schneller Abkühlung, oder auch durch eine gewaltsame Zerrung in die β-Modifikation über. Eine graphische Darstellung des letzteren Vorganges bietet ausgezeichnete Anhaltspunkte dafür, dafs man es bei den beobachteten Veränderungen thatsächlich mit dem Übergange einer wohlcharakterisierten Modifikation in eine andere allotrope zu thun hat. Es zeigt sich nämlich bei der Konstruktion der Kurve, welche die durch Streckung erzeugte lineare Ausdehnung eines Eisenstabes als Funktion der hierfür aufgewendeten Arbeitsleistung darstellt, dafs die der α-Modifikation entsprechende Kurve bei einer bestimmten Zugkraft mit einem Knick in die der β-Modifikation, welche ohne Knick verläuft, übergeht. Eine identische, geknickte Kurve erhält man auch, wenn man den Übergang des gelben Quecksilberjodides in das rote durch Druck graphisch darstellt. Wie hier, so prägen sich auch bei dem Übergange von α- in β-Eisen die plötzlich modifizierten physikalischen Eigenschaften in der graphischen Darstellung deutlich aus. Nach dieser Richtung wurden die Veränderungen, welche die magnetischen Eigenschaften verschiedener Eisen- und Stahlsorten bei der Zerrung erleiden, eingehend geprüft. Es zeigte sich, dafs dieselben, bevor die kritische Zuggrenze erreicht war, erheblich schwankten, nach Überschreitung derselben aber unveränderlich konstant blieben, woraus man wohl auf die Bildung einer selbständigen neuen Modifikation schliefsen darf. Die graphische Darstellung kann daher als ein schätzenswertes Hilfsmittel für die Erkennung und das Studium dieser interessanten Verhältnisse gelten. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Oxydation von Kalium-Kobalto-Cyanid, von Thomas Moore. (*Chem. News* **68**, 295—296.)

Eine Mischung von Natronlauge, Cyankalium und Kobaltlösung absorbierte weit mehr Sauerstoff, als der Formel $2K_4Co(CN)_6 + 2H_2O + O = K_6Co_2(CN)_{12} + 2KOH + H_2O$ entspricht. Die entstandene tief rotbraune Lösung entwickelte beim Kochen Sauerstoff unter Bildung von $K_6Co_2(CN)_{12}$. Daraus schliefst Moore auf die Existenz von höher als dreiwertig oxydierten Kobaltverbindungen, die er zu isolieren hofft. *Morahl.*

Über die Einwirkung reduzierender Agentien auf Nickelo-Kalium-Cyanid, von Thomas Moore. (*Chem. News* **68**, 295.)

Die von Papasogli angegebene Nickelreaktion, dafs ein Zinkstreifen eine Chlorammon und Ammoniak enthaltende Nickelcyankaliumlösung rot färbt, wurde näher untersucht. Als Reduktionsmittel eigneten sich besonders eine Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge und am besten Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre. Die erhaltene tiefrote Lösung zeigt folgende Reaktionen: mit $AgNO_3$ schwarzer Niederschlag von metallischem Silber; mit $HgCl_2$ grauer Niederschlag; mit $(CH_3COO)_2Pb$ schwarzer in Kalilauge und Essigsäure unlöslicher, beim Trocknen zu PbO zersetzlicher Niederschlag; mit $Bi(NO_3)_3$ schwarzer Niederschlag; mit As_2O_3 tiefbrauner Niederschlag; mit $AuCl_3$ langsame Reduktion. Die rote Lösung absorbiert energisch Sauerstoff und wird durch Oxydationsmittel ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 etc.) entfärbt. Beim Ansäuern liefert sie einen orangegelben, auch beim Trocknen in Wasserstoff zersetzlichen

:derschlag, der wahrscheinlich ein Gemenge von Nickelo-Oxyd und -Cyanid Zur Ermittelung seiner Oxydationsstufe wurde die Silbermenge bestimmt, er aus ammoniakalischer Silberlösung abschied, und im Filtrat das Nickel- d bestimmt. Ferner wurde die rote Lösung bis zur Entfärbung in einer :ette mit Sauerstoff geschüttelt, das absorbierte Gasvolum gemessen, und in Flüssigkeit das Nickel ermittelt. Wahrscheinlich liegt eine Verbindung der ·mel $Ni_3X'_2$ vor, doch sind die Analysen nicht entscheidend wegen mancher ıwierigkeiten, die später zu überwinden der Autor hofft. *Moraht.*

merkungen über die höheren Oxyde des Nickels, von E. D. Campbell und P. F. Trowbridge. (*Journ. Amer. Chem. Soc. Anal. appl. Chem.* [1893] 7, 301—307.)

Verfasser suchen die Streitfrage über die Existenz der höheren Oxyde des :kels zu lösen, indem sie titrierte Nickelsulfatlösung unter den verschieden- ı Versuchsbedingungen mit Brom und Sodalösung ausfällen, die gut ausge- schenen Niederschläge mit Jodwasserstoffsäure reduzieren und das ausge- iedene Jod titrieren. Die erhaltenen Resultate stimmen annähernd auf eine ihe höherer Oxyde Ni_2O_3, $Ni_{12}O_{19}$, Ni_5O_8, Ni_3O_8 bringen aber keine end- tige Entscheidung der Frage. *Rosenheim.*

rstellung von Kupro-Oxyd, von Edward J. Russel. (*Chem. News* 68, 308.)

Folgende Darstellungsweise von Kupferoxydul ist sehr bequem: man löst pfervitriol und überschüssiges Chlornatrium zu einer mäfsig konzentrierten sung, leitet SO_2 ein, wobei das gebildete CuCl im Chlornatrium gelöst bleibt, jagt die schweflige Säure durch Erwärmen und fällt aus der farblosen fsen Lösung das Cu_2O durch festes Na_2CO_3. *Moraht.*

rbronze, von H. N. Warren. (*Chem. News* 68, 273.)

Durch Schmelzen von Kupfer mit 5—10% borhaltigem Aluminium, das hnisch dargestellt wird, erhält man eine nicht spröde Bronze, die sich durch chte Schmelzbarkeit und Gufsfähigkeit auszeichnet, und dadurch manche die onzeindustrie erschwerende Eigenschaften der reinen Aluminiumbronze nicht lt. *Moraht.*

Analytische und Angewandte Chemie.

ne Fehlerquelle beim Einengen über Schwefelsäure, von George Stillingfleet Johnson. (*Chem. News.* 68, 211—213.)

Verf. fand in einer Reihe von Versuchen, bei welchen Kaliumpermannat über Schwefelsäure im Vakuum eingetrocknet wurde, dafs dabei infolge n Dämpfen des gewöhnlichen Talges eine geringe Reduktion eintrat; diese ?st sich vermeiden durch Zusatz von CrO_3 zur Schwefelsäure, oder durch Er- tz des Talges durch eine nicht flüchtige Substanz. Versuche, bei denen reines :zkali oder die flüssige Legierung von Natrium und Kalium monatelang im ıkuum über Schwefelsäure stand, ergaben, dafs letztere bei gewöhnlicher Tem- :ratur auch im Vakuum ganz unflüchtig ist, dafs sie aber bei Gegenwart redu- :render Dämpfe einen schädlichen Einflufs haben kann. *Moraht.*

eaktion um die Anwesenheit freien Schwefels zu erkennen, von José Caraves Gil. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1894] 33, 54—55.)

Freier Schwefel, sowie Polysulfide geben beim Zusatze zu siedendem ?% igen Alkohohl, der vorher zum Austreiben der Luft einige Zeit erhitzt ist, eine

nach und nach von himmelblau bis ins grünblaue übergehende Farbenreaktion. Dieselbe wird durch alle oxydierenden Einflüsse zerstört, hält sich jedoch oder tritt beim Erwärmen wieder ein, sowie dieselben ferngehalten werden. Die Reaktion ist sehr empfindlich; 0.00043 g Schwefelleber färben 50 ccm Alkohol ganz deutlich. *Rosenheim.*

Eine verbesserte Methode zur qualitativen Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Cadmium, Wismut, Arsen, Antimon und Zinn, von A. R. CUSCHMAN. (*Journ. anal. and appl. Chem.* [1893] **7**, 330—331.)

Einwirkung von Platin auf Eisenlösungen, von R. W. MACHON. (*Amer. Chem. Journ.* [1893] **15**, 578—582.)

Beim Aufschliefsen von Eisenerzen im Platintiegel geht leicht etwas Platin mit in Lösung, das bei der Filtration des Eisens mit Zinnchlorür, wie Verf. nachweist, zu bedeutenden Fehlern führt. Es empfiehlt sich daher, das Eisen in solchen Fällen mit Ammoniak zu fällen, dann wieder in Salzsäure zu lösen und die platinfreie Lösung zu titrieren. *Rosenheim.*

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, von P. JANNASCH und J. LESINSKY. VIII. Mitteilung: Die Trennung des Wismuts vom Kupfer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2908—2912.)

Man löst je ca. 0.3 g Bi und Cu in 5 ccm konz. HNO_3, verdünnt mit 50 ccm H_2O und fällt das Bi mit einer Mischung von 50 ccm 3 % igem H_2O_2 und 15 ccm konz. NH_3. Nach kurzem Stehen wird mit 100 ccm H_2O verdünnt; das Auswaschen geschieht zunächst mit einer Mischung von 2 Vol. H_2O_2, 1 Vol. konz. NH_3 und 8 Vol. H_2O, dann mit warmem NH_3 (1 : 8) und zuletzt mit heifsem H_2O. Der getrocknete Niederschlag mit Filter wird im Pt-Tiegel verascht, mit möglichst wenig HNO_3 aufgenommen, auf dem Wasserbade getrocknet und unter allmählicher Temperatursteigerung vorsichtig geglüht. Bei Anwendung von käuflichem H_2O_2 enthält der Niederschlag SiO_2 und Ba-Salze, die vor dem Eintrocknen des Nitrates abzufiltrieren sind. — Das Kupfer wird aus dem eingeengten Filtrat nach dem Ansäuern mit 15 ccm konz. H_2SO_4, Erwärmen bis zur Verjagung aller HNO_3 und Verdünnen auf wenigstens 350 ccm durch H_2S gefällt, gewaschen, im Porzellantiegel verascht, mit einem Glasstäbchen zerdrückt, im O-strome geglüht und als Oxyd gewogen. — Nachträgliches Erwärmen beschleunigt das Abfiltrieren des kalt gefällten Wismuthyperoxydes; enthält dasselbe noch Spuren von Kupfer, so ist ein nochmaliges Lösen und Fällen nötig, wodurch es ganz kupferfrei wird. Bei Gegenwart von 2—3 g Hydroxylaminchlorid wird die gelbliche Wismutfällung weifs und krystallin und ist dann noch leichter filtrierbar. Doch hält sie hartnäckig etwas Kupfer fest, so dafs ein Wiederlösen und -Fällen nötig ist, wodurch alles Kupfer getrennt wird. Die Methode ist der Fällung des Wismuts mit überschüssigem NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ vorzuziehen. *Moraht.*

Nochmals über die Anwendung des Weinsteins für die Stellung der Normallaugen von A. BORNTRAEGER (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 54—55).

Verfasser hält trotz der Einwendungen PARSONS (*Diese Zeitschr.* **3**, 391) und SALZERS (*Diese Zeitschr.* 5, 404) den Weinstein für die beste Urtitersubstanz für Normallaugen. *Rosenheim.*

otiz über die Indikatoren für die Titration mit Normal-Sulfidlösungen, von P. WILLIAMS. (*Chem. News* **68**, 236.)

Aufser einer alkalischen Bleiacetatlösung läfst sich zur Titration von Sulfiden tropussidnatrium, für das eine bequemere Darstellung angegeben wird, als dikator verwenden. Mit letzterem lassen sich noch 0.0000982 g Na_2S, mit terer 0.0000245 g Na_2S in 1 ccm Wasser nachweisen. *Moraht.*

rstellung von reinem Kaliumjodat zur Titerstellung, von MAX GRÖGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 13.)

40 g reines Kaliumpermanganat in 1 l heifsem Wasser gelöst, werden mit g Jodkalium versetzt, die Lösung auf dem Wasserbade 20—30 Minuten er-zt und das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört. Der ausschiedene Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert d bis auf 50 ccm eingeengt. Die auskrystallisierenden körnigen Krystalle rden wiederholt mit starkem Alkohol gewaschen. *Rosenheim.*

stimmung von Jod neben Brom und Chlor, von M. GRÖGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 52—54.)

Man löst eine gewogene Probe, welche die Kalium- oder Natriumverbingen der Halogene enthält, zu einem bestimmten Volumen auf, erhitzt hiern einen gemessenen Teil, der höchstens 50 mg Jod enthält, auf dem Wasserde und setzt so lange eine Permanganatlösung hinzu, bis die über dem sich scheidenden Manganitniederschlage stehende Flüssigkeit dauernd gerötet ibt. Der Überschufs von Permanganat wird mit Alkohol fortgenommen und r Niederschlag abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat enthält nunmehr dat neben unverändertem Chlorid und Bromid. Es wird mit 0.5 g Kaliumlid versetzt, mit Salzsäure angesäuert und das in der Lösung ausschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. — Eine Modifikation dieses Verfahrens notwendig, sowie die Halogenverbindungen des Ammoniums anwesend sind. n die störende Einwirkung etwa hierbei entstehender salpetriger Säure zu hindern, kocht Verf. die Lösung der Salze vor Zusatz des Permanganats t einem geringen Überschufs von Ätzkali. — Die Methode wurde mit Erg zur Gehaltsbestimmung des käuflichen Jodes verwendet. *Rosenheim.*

itrag zur quantitativen Bestimmung des Cyanwasserstoffes, von GEORG GREGOR. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1894] **33**, 30—45.)

Verf. prüft die gebräuchlichsten Methoden zur Blausäurebestimmung in izinellen Wässern, und findet, dafs neben der gewichtsanalytischen Bestimng als Cyansilber die VOLHARDsche Modifikation der Titration die genauesten sultate ergiebt. *Rosenheim.*

ue Methode zur Bestimmung der Blausäure und des Kirschlorbeerwassers, von M. G. DENIGÈS. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **29** 10—15.)

Man titriert nach der LIEBIGschen Methode, jedoch unter Zusatz von dkalium und Ammoniak. Der geringste Überschufs von $AgNO_3$ läfst sich dieser Weise schärfer erkennen als auf anderem Wege. Auch wird der rende Einflufs, den Konzentrationsunterschiede und Beimengungen ausüben, sentlich vermindert. *Hofmann.*

lumetrische Bestimmung des Bleis, von A. P. LAURIE. (*Chem. News* **68**, 211.)

Bleilösungen, welche etwas Chlornatrium enthalten, werden mit Normalliumdichromat titriert; als Indikator dient Silbernitrat. Sobald ein Tropfen romat im Überschufs hinzugefügt ist, ruft ein Tropfen der Flüssigkeit nicht

mehr einen weifsen, sondern einen gelben Niederschlag in einem Tropfen Silbernitrat hervor (Tüpfelanalyse). Die Lösung mufs möglichst neutral sein und darf keine gröfseren Mengen anderer Salze enthalten; ein Zusatz von Natriumacetat ist nötig. *Moraht.*

Volumetrische Bestimmung des Bleis, von M. P. Bayrac. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 28, 500—507.)

Dieselbe gründet sich auf die Reaktion: $2PO_4Na_2H + 3Pb(NO_3)_2 = (PO_4)_2Pb_3 + 4NO_3Na + 2NO_3H$. Die Einwirkung der Salpetersäure wird durch Natriumacetat aufgehoben. Der absichtlich angewendete Überschufs von Na_2HPO_4 wird mit Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert, wobei das Ende der Reaktion durch Tüpfeln mit Jodkalium erkannt wird. *Hofmann.*

Über eine einfache Regeneration der Molybdänsäure bei der Phosphorsäurebestimmung, von H. Bornträger. (*Deutsch. Chem. Ztg.* [1894] **9**, 10.)

Die Anwendung der Elektrolyse für qualitative Analyse, von Charles A. Kohn. (*Chem. News* **68**, 188—190.)

Zum Nachweis von Sb, Hg, Pb, Cu und Cd empfiehlt es sich, diese Metalle vorerst elektrolytisch niederzuschlagen; nach dem Auflösen ist dann die Probe auf Sb und Cu $1^1/_2$ mal, die auf Pb und Hg mindestens 10 mal so genau wie die gewöhnliche. Auch lassen sich diese metallischen Gifte nach dem Fällen durch Elektrolyse aus Urin deutlich nachweisen, wenn sie auch nur in geringen Mengen vorhanden waren. *Moraht.*

Zur Trennung des Bleis von Kupfer durch Elektrolyse, von H. Nissenson. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 646.)

Verfasser hat im Gegensatz zu den Angaben Rüdorffs (*Diese Zeitschr.* 5, 318 Ref.) bei der elektrolytischen Trennung des Bleis von Kupfer stets gute Resultate erzielt. *Rosenheim.*

Über ein neues Modell eines elektrischen Ofens mit strahlender Wärme und beweglichen Elektroden, von H. Moissan. (*Compt. rend.* 117, 679—682.)

Zur Bestimmung des Stickstoffes im Leuchtgase, von L. Lange. (*Journ. f. Gasbel. u. Wasserver.* [1893] **36**, 493—494.)

Notiz über die Bestimmung der Salpetersäure, mit Hilfe des Nitrometers, von Emile Henry. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **11** [1894], 24—27.)

Es wird eine Modifikation des zur Salpetersäurebestimmung in festen Substanzen angewandten Nitrometers gegeben. Kugel, Hahn und Trichter, welcher mit eingeschliffenem Stopfen versehen ist, bestehen aus einem Stück. Die Substanz wird im Trichter in der Schwefelsäure gelöst und die Lösung dann in die Kugel eingeführt. *Rich. Jos. Meyer.*

Ein verbessertes Ureometer, von J. I. D. Hinds. (*Chem. News* **68**, 214.)

Vergl. Figur im Original.

Ein automatischer Extraktor, von W. D. Horne. (*Chem. News* **68**, 250.)

Vergl. Figur im Original.

Einfacher Extraktionsapparat für analytische Arbeiten, von W. Büttner. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 634—635.)

Ein neuer Apparat für Sublimation, von G. Oddo. (*Gazz. chim.* [1893] **10**, 313.)

Verfasser empfiehlt einen Apparat, der jedenfalls den Vorzug gröfster Einfachheit besitzt und sich in jedem Laboratorium zusammenstellen läfst, da er nur aus einigen Bechergläsern und Asbestplatten besteht. *Sertorius.*

tomatische Bürette, von M. GUICHARD. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **11** [1894], 4—5.)

r weiteren Kenntnis des chemischen Verhaltens des Glases, von F. FOERSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2915—2922.)

Acht der besten Glassorten des Handels werden auf ihr Verhalten gegen ıren, gegen Kohlensäure (Verwitterung an feuchter Luft), sowie gegen Wasser prüft und miteinander verglichen. *Moraht.*

ch einige Beobachtungen über Glas und Wasser, von F. KOHLRAUSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2998—3003.)

Analyse von Glassubstanz, die in kaltem Wasser gelöst ist, Prüfung neuer ıaer Glassätze, sowie Beobachtungen über die elektrische Isolation verschieıer Glassorten bei verschieden feuchter Luft. *Moraht.*

e Anwendung von Natriumsuperoxyd für die Wasseranalyse, von S. RIDEAL und H. J. BULT. (*Chem. News* **68**, 190—191.)

Die im Wasser enthaltene organische Substanz wird durch Na_2O_2 nur weise oxydiert, während der übrige Teil organischer Substanz erst durch ɩali und Permanganat oxydierbar ist. *Moraht.*

merkungen über die Verteilung von Säuren und Basen in Lösungen, die Calcium, Magnesium, Kohlensäure und Schwefelsäure enthalten, sowie über die Zusammensetzung der Mineralwässer, von C. H. BOTHAMLEY. (*Journ. of anal. and appl. Chem.* [1893] **7**, 322—325.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* **5**, 102. *Rosenheim.*

ue Fortschritte in der Agrikultur-Chemie. (*Chem. News* **68**, 228 bis 229, 240.)

Es wird auf die langjährigen agrikulturchemischen Arbeiten von GEORGES .LE aufmerksam gemacht und einzelne abweichende Ansichten ausgesprochen. *Moraht.*

r Brennstoffbestimmung, von FERD. FISCHER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 677—679.)

rfahren der Goldextraktion durch Cyankalium, von CH. BUTTERS und J. EDW. CLENNELL. (*Mon. scient.* [1894] [4] **8**, 55—60.)

Eine Beschreibung des in den Golddistrikten Südafrikas angewandten rfahrens. (Übersetzung aus *Eng. and Min. Journ.*) *Rich. Jos. Meyer.*

hmelzverfahren zur Extraktion von Silber und Gold aus ihren Mineralien, von H. F. COLLINS. (*Mon. scient.* [1894] [4] **8**, 54.)

Referat über die in den *Proc. of the Inst. of Civ. Eng.* **112**, Teil II, erıienene Originalarbeit.

traktion silberhaltiger Aufbereitungsabgänge mittels des Russelprozesses zu Sala in Schweden, von J. ASBECK. (*Berg-Hüttenm. Ztg.* [1894] **53**, 13—15.)

rarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände durch chlorierende Röstung, von W. STAHL (*Berg-Hüttenm. Ztg.* [1894] **53**, 1—4.)

e Verbindungsform des in abgerösteten Zinkblenden verbliebenen Schwefels, von E. JENSCH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 50—52.)

er das Bessemern des Nickelsteines, von VOGT. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1893] **41**, 641—62.)

Über die Bestimmung der Manganoxyde durch Wasserstoffsuperoxyd, von HARRY-C. JONES. (*Compt. rend.* **117**, 781—783.)

Verfasser weist darauf hin, dafs die von CARNOT befürwortete Methode (*Diese Zeitschr.* 5, 100 und 6, 81, Ref. und *Bull. soc. chim.* [3] **9**, 812—819): die höheren Manganoxyde mittels Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure zu zersetzen und den frei werdenden Sauerstoff zu messen, von ihm herrühre. Vergl. *Amer. Chem. Journ.* [1890] 279. *Rich. Jos. Meyer.*

Eisenlegierungen und Manganstahl, von KNOERTZER. (*Bull. Soc. Chim.* [1893] [3] **9**, 936—941.)

Ein Referat über einen von HADFIELD vor dem Kongrefs der Hütten-Ingenieure zu Chicago gehaltenen Vortrag, welcher sich vornehmlich gegen OSMONDS bekannte Theorie wendet, dafs die Eigenschaften des Stahles nach dem Härten durch eine nicht magnetische, allotrope Modifikation des Eisens, die sogenannte β-Modifikation bedingt werden, und dafs der Kohlenstoff dabei nur eine gewissermafsen sekundäre und indirekte Rolle spielt.

Rich. Jos. Meyer.

Eine neue Methode zur schnellen Bestimmung von Schwefel im Stahl, Roheisen etc., von H. A. HOPPER. (*Chem. News* **68**, 191.)

Man treibt den Schwefel durch verdünnte Salzsäure als Schwefelwasserstoff aus, absorbiert letzteren in Natronlauge und titriert mit einer Normal-Bleinitratlösung, bis kein weiterer Niederschlag entsteht. *Moraht.*

Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl, von RICHARD LORENZ. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 636—637.)

Erwiderung auf den Vorschlag, welchen L. L. DE KONINCK zu der Kohlenstoffbestimmungsmethode des Verf. (*Diese Zeitschr.* **5**, 320—321) machte, zur Verbrennung des Stahles kupferoxydhaltigen Borax zu verwenden. Verf. hat Versuche mit Borax allein gemacht; doch verläuft die Reaktion dann relativ langsam und das Porzellanschiffchen wird stark angegriffen. Dieselben Nachteile treten bei Anwendung von Phosphorsalz auf.

Die Behauptung des Verf., dafs beim Verbrennen des Stahles im Chlorstrom durch Bildung flüchtiger Kohlenstoffchloride Verluste entständen, ist neuerdings durch eine Beobachtung HAEUSSERMANNS (*Diese Zeitschr.* 5, 318) gestützt, der angiebt, dafs bei der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Natronhydrat die Kohlenelektrode infolge Bildung flüchtiger Kohlenstoffchloride angegriffen werde. *Rosenheim.*

Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffes, von A. LEDEBUR. (*Verh. Verein z. Beförd. Gewerbefl.* [1893] 280—318.)

Zur Lösung der vom Verein zur Beförd. d. Gewerbefl. ausgeschriebenen Preisaufgabe untersucht Verf. folgende Bestimmungsmethoden des Kohlenstoffes: 1) Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom. 2) Auflösen in Chromschwefelsäure ohne Verbrennung der Kohlenwasserstoffe (JÜPTNER-GMELINS Verfahren). 3) Auflösen in Chromschwefelsäure mit Verbrennung der Kohlenwasserstoffe (SÄNSTRÖMS Verfahren); a. Verbrennung mit Kupferoxyd; b. Verbrennung im Platinrohr. 4) Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat ohne Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. 5) Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat und Verbrennung der Kohlenwasserstoffe; a. in Kupferoxyd; b. im Platinrohr. 6) Zerlegung des

Eisens durch Kupferammoniumchloridlösung nach M. CREATH. 7) Zerlegung des Eisens durch Chlor, Verbrennung des Rückstandes durch Chromschwefelsäure.

Von diesen gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden des Gesamtkohlenstoffgehaltes erwiesen sich No. 1, 2 und 4 als vollständig unzureichend. Das Verfahren No. 6 zeigte trotz ziemlich gut stimmender Resultate eine Reihe von Unzuträglichkeiten. Das Verfahren No. 3 ergab für die meisten Eisensorten — Verf. hat die Methoden an zwei Roheisen und drei Stahlarten geprüft — gute Resultate. Das Verfahren empfiehlt sich für Eisensorten, die in Schwefelsäure leicht löslich sind, und zwar ist bei kohlenstoffreichem Eisen die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe durch Kupferoxyd, bei kohlenstoffarmen Arten die durch ein Platinrohr vorzuziehen. Das Kupfersulfatverfahren No. 5 ergiebt gute Resultate bei allen graphitarmen Eisensorten, während bei graphitreichen Arten ein Teil derselben durch Umhüllung mit Kupfer der Einwirkung entzogen wird. Das Chlorverfahren gab zwar gute Resultate; doch waren dieselben nicht so befriedigend, als nach den bisherigen Versuchen erwartet werden durfte. Kleine Teilchen Kohle scheinen durch das sich verflüchtigende Eisenchlorid mitgerissen zu werden. (Vergl. hierzu LORENZ, *Diese Zeitschr.* 5, 320.)

Versuche über die beste Methode der Abscheidung von Graphit ergaben, dafs sich folgendes Verfahren empfiehlt. Abscheidung durch längeres, ca. $2^1/_2$ stündiges Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure, Auswaschen des Graphites mit Kalilauge, Alkohol und Äther und Verbrennung mit Chromsäure.

Endlich prüfte Verf. die kolorimetrische Kohlenstoffprobe nach EGGERTZ, und fand sie als ausreichend für Betriebsproben in Eisenhüttenwerken.

Rosenheim.

Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen der Bestimmung des im Eisen enthaltenen Gesamtkohlenstoffes, von GÖTTIG. (*Verh. Verein z. Beförd. Gewerbefl.* [1893] 321—380.)

Der Verf. der zweiten Preisarbeit kommt zu ganz ähnlichen Resultaten, wie sie von LEDEBUR erhalten wurden. (Vergl. voriges Referat.) 1) Die Methoden zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes durch Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom nach dem Prinzip der organ. Elementaranalyse sind weder für graues Roheisen, noch für graphitreiche Eisensorten anwendbar, da sie viel Zeit und Kosten verursachen, das Ende der Reaktion nicht gut sichtbar ist und meist zu niedrige Resultate erhalten werden. 2) Bei allen Eisenarten läfst sich der Gesamtkohlenstoffgehalt durch direkte Oxydation des Eisens ohne vorherige Abscheidung des Kohlenstoffes mittels Chromsäure und Schwefelsäure bestimmen (Methoden von GMELIN, JÜPTNER, RÜRUP, WIBORGH); doch mufs zur Vermeidung der Entwickelung freier Kohlenwasserstoffe stets ein Überschufs von Chromsäure angewendet werden. Aus demselben Grunde empfiehlt es sich, eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd und eine mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre einzuschalten. 3) Bei den Methoden, bei welchen das Eisen vor der Oxydation des Kohlenstoffes durch Kupfersalze abgeschieden wird, ist eine Trennung des Kupfers von der ausgeschiedenen Kohle unnötig, wenn die Oxydation mittels Schwefelsäure und Chromsäure bewirkt wird, da dann nur Spuren von schwefliger Säure entweichen und die Fehlerquellen mit der Zahl der Operationen wachsen. Wird dagegen im Sauerstoffstrome verbrannt, so erhält man bei Gegenwart des Kupfers zu niedrige Werte. Hiernach macht Verf. folgende Vorschläge:

I. Gesamtkohlenstoff in graphithaltigen Eisenarten. Schnell und sicher läfst sich der Kohlenstoff durch direkte Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure unter Benutzung einer vorgelegten Oxydationsröhre, einer Trockenröhre und Kühlvorrichtung bestimmen, wenn die Menge der angewendeten Chromsäure die des Eisens um das 12- bis 15fache übertrifft. Für grobkörnige Arten ist das etwas modifizierte Weylsche Verfahren anwendbar (Auflösung des Eisens in verdünnter Salzsäure unter Anwendung eines schwachen elektrischen Stromes und spätere Oxydation des Kohlenstoffes). Auszuschliefsen sind alle Verbrennungsarten nach dem Prinzipe der organ. Elementaranalyse, die Wöhlersche Chlormethode und alle diejenigen Verfahren, bei denen der Kohlenstoff durch Salzlösung oder anderweitig abgeschieden wird, um dann verbrannt zu werden, weil der freigemachte Graphit ebenso schwer verbrennt, wie in Verbindung mit Eisen.

II. Vorschläge für graphitfreie Eisenarten. 1) Bei Ausführung einer Reihe gleichzeitig auszuführenden Proben ist das Wöhlersche Chlorverfahren, das gestattet, 8—10 Proben auf einmal zu behandeln, gut anwendbar. 2) Für manganreiche Sorten ist die direkte Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure vorzuziehen. 3) Für grobkörnige Arten ist das Weylsche Verfahren (vergl. oben) anzuwenden.

III. Bestimmung des graphitischen Kohlenstoffes. 1) Längeres Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure macht späteres Auswaschen des Rückstandes mit Kalilauge, Wasser, Alkohol und Äther unnötig. 2) Bei Anwendung von Salpetersäure erhält man niedrigere Resultate, als bei Salzsäure, beruhend auf der gröfseren Auflösungskraft der Salpetersäure und geringer Oxydation des Graphites. 3) Trotzdem ist Salpetersäure vorzuziehen, da sie schneller einen von nicht graphitischer Kohle freien Rückstand liefert. *Rosenheim.*

Vergleichender Bericht über eine Experimentaluntersuchung zum Zweck der Prüfung der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen der Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffes und Beschreibung einer infolge dieser Arbeit ermittelten neuen exakten Methode, von Walther Hempel. (*Verh. Verein z. Beförd. Gewerbefl.* [1893] 460—483.)

Verf. findet bei Prüfung der gebräuchlichsten Methoden, dafs folgende die besten Resultate ergeben. 1) Lösung des Eisens in Kupferchloridammonium (Berzelius, Pearse, Greath, Ullgreen); doch mufs hierbei mit gröfster Genauigkeit gearbeitet werden, falls nicht zu niedrige Resultate erhalten werden sollen. 2) Lösung des Eisens im galvanischen Strom (Weyl). Nur anwendbar bei gröfseren Stücken des Materiales. Die Auflösung nimmt 24 Stunden in Anspruch und ist mit Feil- und Drehspähnen nicht gut durchführbar. 3) Verflüchtigung des Eisens mit Chlor (Berzelius, Wöhler). Es mufs bei vollständigem Ausschlufs von Wasser und Sauerstoff gearbeitet werden.

Bei Behandlung des Eisens mit Chromsäure und Schwefelsäure entstehen Kohlenwasserstoffe. Diese Fehlerquelle wird nach Versuchen des Verf. durch Zusatz von Quecksilber vermieden. Hierauf begründet er eine neue Methode der Kohlenstoffbestimmung, die aufserordentlich genaue Resultate ergeben soll. Etwa 0.5 g Eisen werden bei Gegenwart von ca. 2.3 g Quecksilber in einer Mischung von Chromsäure, Schwefelsäure und Wasser in luftverdünntem

Raume unter Erwärmung gelöst und aus dem dabei entstehenden Gemische von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure die letztere gasvolumetrisch bestimmt. Der vom Verf. zu diesem Zwecke angegebene Apparat besteht in der Hauptsache aus der schon früher beschriebenen „Gasbürette mit Temperatur- und Barometerkorrektion“ (vergl. HEMPEL, *Gasanalytische Methoden*, 2. Aufl., Seite 29) und einem daran angebrachten Auflösungskolben. Bezüglich der Handhabung desselben, die aus der Abbildung leicht verständlich wird, mufs auf die Originalmitteilung verwiesen werden.

Für gewisse Eisenarten, welche sich schlecht in Chromschwefelsäure lösen, z. B. Spiegeleisen, ist die Methode nicht gut anwendbar, vielmehr ist dann die Chlormethode vorzuziehen. *Rosenheim.*

Mineralogie und Krystallographie.

Über einige neue oder sehr seltene mineralische Phosphate und über die Entstehung der natürlichen Phosphate, von ARMAND GAUTIER. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **9** [1893], 884—907.)

Die Abhandlung giebt, auf Grund der interessanten, bereits mehrfach besprochenen Vorkommen von zum Teil neuen Phosphatmineralien in der Minervagrotte (Dép. Hérault) eine Theorie der natürlichen Phosphatbildung, welche durch recht instruktive synthetische Versuche gestützt wird. Neben den Phosphaten plutonischen Ursprunges und den aus Thermalwässern abgelagerten finden die eigentlichen „Phosphorite“, die jüngsten mineralischen Phosphate, welche animalischen oder vegetabilischen Ursprunges sind, besondere Berücksichtigung. Dieselben haben sich jedoch nicht, wie man gewöhnlich annimmt, einfach durch Anhäufung der anorganischen Reste von Organismen gebildet, sondern sind zum gröfsten Teil als das Produkt einer Reihe von Umbildungen anzusehen, welche durch Bakterien verursacht wurden; diese veranlafsten die Oxydation des in den Eiweifsstoffen und in anderer organischer Materie enthaltenen Phosphors zu Phosphorsäure. Diese neu gebildete Phosphorsäure bindet dann einen Teil des Kalkes des in der Nachbarschaft befindlichen Kalkgesteines. (Vergl. *Diese Zeitschr.* **4**, 481.) *Rich. Jos. Meyer.*

Powellith aus einem neuen Fundort, von GEORGE A. KOENIG und LUCIUS L. HUBBARD. (*Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [3] **46**, 356—358.)

Der in den Kupferminen von Houghton Co, Michigan, gefundene Powellith (spez. Gew. 4.349, Härte 4.5, Farbe bläulichgrün) bestand im wesentlichen aus molybdänsaurem und wolframsaurem Calcium (zwischen 2 und 5.6 $^0/_0$ des letzteren). *Moraht.*

Über den Diamant in dem Canon Diablo-Meteoreisen und die Härte des Karborundums, von GEORGE FREDERICK KUNZ und OLIVER W. HUNTINGTON. (*Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [3] **46**, 470—473.)

Dafs die aus obigem Eisen stammenden, allen Säuren widerstehenden weifsen Körnchen aus Diamant bestanden, wurde durch ihre Fähigkeit, Diamant zu schleifen, erwiesen. Karborundum, obwohl härter als Korund, besitzt diese Fähigkeit nicht. *Moraht.*

Natürliches Kupfer von Yunnan, China, von W. GOWLAND. (*Chem. News* 68, 307.)

Das dort gefundene Kupfer ist fast so rein wie das von Chile und vom Lake Superior und reiner als alles anderswo vorkommende mineralische Kupfer.

Morahl.

Geologie und Petrographie der Conanicut-Insel, R. I., von L. V. PIRSSON. (*Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [3] **46**, 363—378.)

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. VIII., von J. W. RETGERS (*Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 583—622.)

XX. Über die Eisensalmiakwürfel. Verfasser bestätigt die Beobachtungen VAN DER KOLKS über das reguläre, fast farblose Hydrat des Eisenchlorids, bestreitet aber mit Recht, dafs dieses in den intensiv gefärbten Eisensalmiakwürfeln vorhanden sei. Da die Färbung der bisher bekannten fünf Hydrate des $FeCl_3$ mit steigendem H_2O-Gehalte abnimmt, so werden die erwähnten regulären, fast farblosen Krystalle am besten als ein instabiles, sehr wasserreiches Hydrat (weit über $12 H_2O$) zu deuten sein. Für den Eisensalmiak bleibt die Annahme der direkten Einlagerung eines doppelbrechenden braunen Hydrats ($Fe_2Cl_6 + 7 H_2O$) bestehen.

XXI. Tellur mischt sich nicht, wie Selen, isodimorph mit Schwefel. Aus der Lösung von Schwefel und Tellur in Jodmethylen scheidet sich blafsgelber (also tellurfreier) Schwefel neben metallischem Tellur ab. Diese Beobachtung in Verbindung mit dem früher hervorgehobenen Mangel an Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und Kaliumsulfat, die Isomorphie von Kaliumtellurat und Kaliumosmiat, die Neigung zu zahlreichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Tellur, welche Neigung bei Selen und Schwefel fehlt, läfst nach RETGERS die Zugehörigkeit des Tellurs zur Schwefel-Selen-Gruppe zweifelhaft erscheinen.

XXII. Über die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittels organischer Farbstoffe. Wie früher SÉNARMONT für Farbholzextrakte, so weist hier der Verf. für Theerfarbstoffe nach, dafs die innige Aufnahme organischer Farbstoffe in anorganischen krystallinischen Körpern eine sehr seltene Ausnahme bleibt. *Hofmann.*

Berichtigung.

In *Dieser Zeitschrift* Band **6**, Seite 85, Zeile 18 von oben ist anstatt „Elicteria" die Bezeichnung „Ilicteria" zu setzen.

Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen.

I. Mitteilung.

Erscheinungen bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen.

Von

Francis C. Phillips.[1]

Mit einer Figur im Text.

Einleitung.

Die im folgenden mitgeteilte Untersuchung war ursprünglich zu dem Zwecke begonnen worden, die Zusammensetzung der Naturgase Westpennsylvaniens genau zu ermitteln. Als jedoch eine ganze Reihe von Analysen nach der Bunsenschen Methode ausgeführt wurde, stellten sich, trotz Benutzung sorgfältigst kalibrierter Eudiometer und eines vorzüglichen Grunotschen Kathatometers viele Schwierigkeiten und die Notwendigkeit, genauere Erkennungsmethoden für die einzelnen Bestandteile eines Gasgemisches aufzufinden, heraus: Deswegen wurde schliefslich eine Untersuchung über das qualitative Verhalten der Gase ausgeführt.

Seit dem Erscheinen von Bunsens „Gasometrischen Methoden" ist die quantitative Gasanalyse durch die verschiedenen Ausführungsformen der Hempelschen und Winklerschen Apparate bedeutend vereinfacht. Fast alle Absorptionsmethoden gründen sich auf die Annahme, dafs die durch das flüssige Absorptionsmittel hervorgerufene Kontraktion nicht nur ein direkter Mafsstab für die Menge, sondern auch für die Natur des betreffenden Bestandteiles ist, eine zwar vielfach durch die Thatsachen bestätigte, aber bisweilen auch zu Irrtümern führende Ansicht!

Vor den quantitativen Absorptions- und Explosionsmethoden sind rein qualitative für die Erkennung der einzelnen Bestandteile eines Gasgemisches geeignete Methoden, die sicherlich von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit für die Untersuchung der Atmosphäre, für Wissenschaft und Technik sind, gänzlich in den Hintergrund

[1] Nach dem englischen Original für die anorganische Zeitschrift bearbeitet von C. Friedheim, Berlin.

getreten, und doch mufs gerade durch Ausbildung spezieller und zuverlässiger Erkennungsmethoden auch die quantitative Gasanalyse eine wesentliche Förderung erfahren!

Im folgenden ist versucht worden, die wichtigeren Reaktionen der häufiger vorkommenden Gase zusammenzustellen: Für Darstellung und Reinigung mancher derselben bedarf es zweifelsohne noch neuer und verbesserter Methoden! Die hier zum ersten Male mitgeteilten Ergebnisse werden daher in einigen Fällen wohl korrekturbedürftig sein.

Die Mitteilungen beziehen sich zunächst auf das Verhalten von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen zu oxydierenden Agentien und behandeln sodann die Einwirkung von Gasen sowohl auf gelöste Metallsalze und andere Körper, als auch auf jene bei hohen Temperaturen auf trockenem Wege.

Oxydationstemperaturen.

Darstellung von Palladiumasbest: Langfasriger Asbest wurde mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen, getrocknet und gewogen, sodann mit Palladiumchloridlösung durchfeuchtet und nach Aufbringen von Alkohol zunächst gelinde bis zum Abbrennen desselben, sodann stärker auf dem Bunsenbrenner erhitzt und die ganze Operation wiederholt. Trotzdem sich das Metall bisweilen an die Oberfläche zieht, gelingt es bei sorgfältiger Arbeit, einen gleichmäfsigen Überzug zu erhalten. Zu den folgenden Versuchen diente Asbest mit 6 % Palladium vom Totalgewicht:

Eine mit ca. 0.3 g Asbest gefüllte, 3 mm weite Glasröhre wurde in einem eisernen Ofen in Drehspähne eingebettet und mit einem in letztere eingesenkten Thermometer erhitzt.[1]

Hempel[2] hat Palladiumasbest zur Bestimmung des Wasserstoffs mittels Absorption oder Oxydation in Gasgemischen verwendet, Winkler[3] benutzt denselben zur Oxydation und Bestimmung von Wasserstoff neben Methan und verwandten Gasen in Leucht- bezw. Wassergas oder dergleichen.

Zur Ermittelung von Anwendbarkeit und Grenzen dieser Reaktion für verschiedene Gasgemische dienten die folgenden Versuche:

1. Wasserstoff.

Die Reindarstellung desselben ist, wie vielfach erörtert, äufserst schwierig: Der Kohlenstoffgehalt des reinsten Zinks veranlafst die

[1] Bisweilen wurde auch der auf Seite 217 beschriebene Apparat benutzt.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1879, 636 und 1006.
[3] *Tech. Gasanalyse,* Seite 86.

ldung von Kohlenwasserstoffen, die auch, wie durch Verbrennen des twickelten Gasgemenges nachweisbar, aus anderen Metallen, so s Aluminium mit verdünnter Schwefelsäure oder Natronhydrat, s Magnesium und Cadmium mit Chlorwasserstoffsäure, aus Alkali-etallen mit Wasser entwickelt werden.

Als besonders geeignet sei folgende Herstellungsmethode em-ohlen: Reinstes, zur MARSH'schen Probe geeignetes Zink wird mit rdünnter Schwefelsäure behandelt und das Gas durch eine mit rselben Säure versetzte sechsprozentige Kaliumpermanganatlösung, dann über auf Watte verteiltes gefälltes, in einem Rohr befind-hes Kupferoxyd,[1] und durch alkalische Permanganatlösung ge-tet, um darauf 24 Stunden mit Bromwasser in Berührung zu eiben und schliefslich durch Natronlauge gewaschen zu werden! ıch einer derartigen Behandlung sind P, As, S und Sb nicht, ıraffine nur in Spuren (auf Methan berechnet 0.02 %) nachweisbar.

Versuch 1. Ein Gemenge von 80 Teilen Luft und 20 Teilen asserstoff wurde aus einem Gasometer in langsamem Strome zu-chst durch Schwefelsäure geleitet, trat sodann in das in dem en befindliche mit 6 %igem Palladiumasbest beschickte Glasrohr und ich vor dem Austritt über entwässertes Kupfersulfat, welches die ringste Spur auftretender Feuchtigkeit durch Blauwerden anzeigt.

100 ccm des Gasgemisches, 5 Minuten hindurch geleitet, zeigten

a) bei 20°, 30°, 40°, 50° keine Wasserbildung. b) bei 20°, 30°, 40°, 50°, 55° keine Wasserbildung.

Absolut trockener Wasserstoff wird also unterhalb 50—60° rch Palladium nicht leicht verbrannt.

In einigen Versuchen unter Anwendung viel rascherer Gasströme igte der Asbest ausgesprochene Neigung zum Erglühen, was bei hr langsamem Durchleiten nicht beobachtet wurde. Wenn die ımperatur bis über 60° steigt, so kann der Asbest leicht zum ühen kommen, und selbst in trockenem Zustande wird dann der asserstoff verbrannt.

Bei Anwendung von Luft und Wasserstoff im Verhältnis 5:1 n 30%igem Palladiumasbest und einer Temperatur von 135° trat ine Explosion ein, andererseits bewirkt bei schnellem Durchleiten

[1] Über Anwendung von CuO zur Reinigung siehe LIONET (*Zeitschr. anal. em.* 1880, 344). Gefälltes feuchtes kohlensaures Kupfer ist zur Entfernung ı H_2S nach eigenen, später gemachten Erfahrungen vorzuziehen.

schon 1 °/₀ Wasserstoff Erglühen. Durch Eintauchen in kaltes Wasser läfst sich dasselbe nicht vermeiden.

Beim Arbeiten mit Sauerstoff-Wasserstoffgemischen ist Vorsicht nötig: Sie verursachen bei Anwendung von 1 mm weiten Röhren und 100° heftige, sich gänzlich von dem bei Anwendung von Luftgemischen eintretenden ruhigen Verglimmen, unterscheidende Explosionen.

Versuch 2. Um zu ermitteln, bis zu welchem Grade der Wasserstoff verbrannt wird, wurden 90 Teile Luft mit 10 Teile H bei 60—70° über Asbest geleitet, das aus dem Rohr austretende Gas durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, durch ein zweites auf helle Rotglut erhitztes, mit Palladiumasbest gefülltes Rohr und schliefslich durch ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Wägeröhrchen geführt. Obgleich 5 l des Gemenges mit 40—100 Blasen pro Minute zur Verwendung gelangten, trat im zweiten Rohre keine Wasserbildung auf: Die vollständige Verbrennung des H ist also von dem Erglühen des Palladiumasbests unabhängig.

In trockenen Gasgemischen wird demnach Wasserstoff bei 60 bis 70° durch Luft und Palladiumasbest gänzlich oxydiert: Noch 0.2 °/₀ H in der Luft lassen sich, wie später gezeigt werden wird, mit Sicherheit so bestimmen.

Bei feuchten Gemischen geht die Verbrennung schon bei gewöhnlichen Temperaturen leicht und vollständig vor sich.[1]

Versuche mit anderen Kontaktsubstanzen.

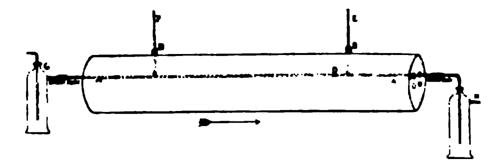
Versuch No.	Gemenge von 90 Luft + 10H behandelt mit	Ergebnis:
3	Goldasbest	Erst bei starker Erhitzung mit der Flamme tritt geringe Oxydation ein, die durch wiederholtes Hin- und Herführen (benutzt wurde ein HEMPELscher Apparat) vollständig wird.
4	Platinasbest	Fast dieselben Resultate wie bei Palladiumasbest, nur tritt hier eine etwas schwächere Reaktion bei niederer Temperatur ein. Mit Benutzung eines HEMPELschen Apparates konnten bei Mischungen von bekanntem Gehalte sehr genaue Werte erhalten werden.

[1] Nach LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* 1883, 2) liegt die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs bei 552°.

Versuch No.	Gemenge von 90 Luft + 10H behandelt mit	Ergebnis:
5	Iridiumasbest	In der Kälte und bei 100° sehr geringe Einwirkung; selbst nach wiederholtem Hin- und Herführen unbeträchtliche Kontraktion.
6	Palladiumasbest mit K_2CO_3-Lösungdurchfeuchtet, dann bei niederer Temperatur getrocknet.	Die Gegenwart des Alkalis verzögert das Verbrennen des Wasserstoffs beträchtlich. Dieses wird erst vollständig, wenn wiederholt (u. a. 10 mal) bei 100° hin- und hergeführt wird.

2. Kohlenwasserstoffe.

Um die Oxydationstemperatur von Kohlenwasserstoffen zu ermitteln, wurde der in der Figur dargestellte Apparat benutzt: Durch das 860 mm lange eiserne Gasrohr *A* von 150 mm lichter Weite sind vier eiserne Röhren von 6 mm Durchmesser, die durch eine dichte Asbestpackung an den Enden festgehalten werden, hindurchgeführt;



der ganze Innenraum ist mit eisernen Drehspänen ausgefüllt; die 12 mm weiten Ansätze *B*, *B*, tragen Thermometer *E* und *F*. Durch die inneren Röhren können solche aus Glas von 3 mm Weite geführt werden: Sie dienen zur Aufnahme des Asbests und der anderen Materialien. Strömt das Gas in der Richtung des Pfeiles durch den Apparat, so befindet sich bei *D* die Kontaktsubstanz. Die Erwärmung wird so geleitet, dafs *E* immer nur einige Grade höher als *F* steht, um das Gas bereits vor der Berührung mit *D* soweit zu wärmen, dafs bei der Überführung desselben eine Abkühlung des Asbests unmöglich wird.

Da durch fortwährenden Kontakt eine gleichmäfsigere Erwärmung der Glasröhren als durch strahlende Wärme erfolgt, leistet der Apparat mehr als ein gewöhnlicher Schiefsofen: Oben eingesenkte Thermometer differieren nur um Bruchteile von Centigraden mit gleichzeitig im horizontalen Rohr befindlichen.

Zur Messung von Temperaturen bis 300° wurden mit Stickstoff gefüllte Thermometer, für höhere Temperaturen Salze von bekanntem Schmelzpunkte,[1] die in an einer Stelle verengten Röhrchen von oben in den Apparat eingeführt wurden, benutzt und im letzteren Falle nach der üblichen Methode die Oxydationstemperatur zwischen den Schmelzpunkten zweier Salze unter Zugrundelegung folgender Werte ermittelt:

KNO_3 339°, $KClO_3$ 356°, PbJ_2 383°, CdJ_2 404°, $BaCl_2O_6$ 414°, AgBr 427°, TlJ 439°, AgCl 451°, $PbCl_2$ 498°, KJO_3 582°, BaN_2O_6 593°.

Hierbei wurde im allgemeinen die folgende Methode benutzt: Luft mit einem geringen bestimmten Prozentgehalt an Kohlenwasserstoff wurde zur Entfernung der CO_2 mit NaOH geschüttelt, dann, zur Prüfung auf vollständige Abwesenheit der CO_2, durch die mit Kalkwasser[2] gefüllte Flasche *G* geleitet, passierte darauf den Palladiumasbest und trat in eine zweite mit Kalkwasser beschickte Flasche *H*. Das Auftreten eines Niederschlages in letzterer zeigte die Bildung von CO_2 und somit das Eintreten der Verbrennung an. —

Es möge zunächst an dieser Stelle die nicht unwichtige Frage, ob Wasserstoff und Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffen gleichzeitig oxydiert werden, erörtert werden: Obgleich dies bei einem Überschuſs an Luft wahrscheinlich ist, könnte doch vielleicht im Sinne der Gleichungen

$$2CH_4 + O_3 = 3H_2O + C_2H_2 \quad \text{und} \quad 2CH_4 + O_2 = 2H_2O + C_2H_4$$

Bildung von Acetylen und Äthylen eintreten: Ist dies nicht der Fall, so müssen Wasser und Kohlensäure gleichzeitig auftreten und auch nachgewiesen werden können.

Ersteres kann nun mit gröſster Schärfe und am allersichersten durch eine am Austrittsende des Rohres befindliche, unmittelbar vor jedem Versuche frisch zu bereitende, innige Mischung von fein gepulvertem, krystallisiertem $FeSO_4$ und $K_6Fe_2Cy_{12}$ nachgewiesen werden: Diese färbt sich beim Auftreten von auch nur einer Spur Feuchtigkeit sofort blau.[3]

---

[1] Die Anwendung eines Luftthermometers war wegen der dadurch bedingten Vergröſserung des Apparates ausgeschlossen.

[2] Nach Fresenius löst sich

1 Teil $BaCO_3$ in 14137 Teile H_2O
1 „ $SrCO_3$ in 18045 „ „
1 „ $CaCO_3$ in 10601 „ „

Wegen zu groſser Empfindlichkeit an der Luft konnte jedoch $Ba(OH)_2$ nicht zur Anwendung gelangen. $Ca(OH)_2$ entspricht auch allen Anforderungen.

[3] Es wurden auſserdem Versuche mit wasserfreiem $CoCl_2$, $CuSO_4$ und P_2O_5 angestellt.

Als nun in

Versuch 7 eine, zunächst durch Schütteln mit NaOH von CO_2 befreite Mischung von 96.9 Teilen Luft und 3.1 Teilen Äthylen zur Trocknung durch Schwefelsäure, dann über den Palladiumasbest und ca. 0.1 g des kalt gehaltenen Gemisches geleitet wurde, zeigte sich zwar die Blaufärbung wenige Momente später als der Niederschlag von $CaCO_3$, da aber dabei die Ofentemperatur konstant geblieben war, da Kalkwasser empfindlicher als der Indikator ist, da ferner ein entsprechend zusammengesetztes Gemenge von Methan und Luft sich ebenso verhielt und nach dem Passieren des Asbests eine Lösung von Palladiumchlorid nicht reduzierte, demnach kein Äthylen gebildet sein konnte (Versuch 8), so erscheint der Schlufs gerechtfertigt, dafs unter den geschilderten Arbeitsbedingungen eine gleichzeitige und vollständige Verbrennung beider Bestandteile eines Kohlenwasserstoffs eintritt. —

A. Paraffine.

No. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Ergebnis: Bildung von CO_2 bei
9	2) Methan	$3.1 CH_4$ + 96.9 Luft	Palladiumasbest	A. Methan aus Methyljodid[1] 1, 2, 4) Oberhalb 404° (CdJ_2) 3, 5) „ 414° ($BaCl_2O_6$) B. Methan aus $CHCl_3$[2] In 6 Versuchen zwischen 404° und 451° (AgCl). In 1 Versuch oberhalb 451°. Die Oxydationstemperatur liegt also wesentlich höher als die des Wasserstoffs.[3]
10	„	„	Palladium-Platinasbest[4]	In 4 Versuchen zwischen 404° und 451° Verhält sich also wie Palladiumasbest allein.
11	„	„	Platinasbest	In 5 Versuchen gerade unterhalb 451°.
12	„	„	Goldasbest	Bei dunkler Rotglut. Angewendet wurde ein Hempelscher Apparat.
13	8) Äthan[5]	$3.1 C_2H_6$ + 96.9 Luft	Palladiumasbest	Zwischen 404° (CdJ_2) und 451° (AgC).

Die Noten zu obiger Tabelle befinden sich auf der nächsten Seite.

Parallelversuche — mit dem Methangemenge[6] in der einen, dem Äthangemenge in der anderen Röhre, derselben Sorte Palladiumasbest, gleichzeitiger Erhitzung etc., also unter möglichst gleichen Bedingungen — zeigten bei 10 Proben in beiden Röhren in der Nähe des Schmelzpunktes von AgCl Oxydation, bei 8 Proben zeigte sich hierbei, dafs Methan etwas früher als Äthan, also bei niederer Temperatur zersetzt wurde; das komplizierter zusammengesetzte C_2H_6 ist also mindestens ebenso, wenn nicht beständiger als das einfache CH_4.[7]

No. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Oxydationstemperatur
14	4) Propan[8]	3.1 Propan 96.9 Luft	Palladiumasbest	bei 2 Versuchen grade oberhalb, bei 2 Versuchen grade unterhalb } 339° (KNO_3) bei 1 Versuch grade unterhalb 383° (PbJ_2) bei 2 Versuchen bei 359° ($KClO_3$)

[1] Nach GLADSTONE und TRIBE (*Journ. Chem. Soc.* 1884, 1541) aus Methyljodid (Siedepunkt normal) und Alkohol mittels des Zink-Kupferpaares und Befreien des Gasgemenges von Alkoholdämpfen durch Schwefelsäure, darauf folgendes Waschen mit Bromwasser, Entfernen der Bromdämpfe mittelst $FeSO_4$, Überleiten über trockenes $PdCl_2$ bei 50° (zur Entfernung von H) nach der Gleichung $CH_3J + Zn(Cu) + H_2O = CH_4 + Zn(OH)J + Cu$ erhalten: 200 ccm des Gases gaben verbrannt mit NaOH keine Halogenreaktion, enthielten also kein unzersetztes CH_3J.

[2] Nach SABANEJEFF (*Ber.* IX, 1880) aus in Alkohol gelöstem $CHCl_3$ und gepulvertem Zn nach der Gleichung $2CHCl_3 + 3H_2O + 6Zn = 3ZnO + 3ZnCl_2 + 2CH_4$ sehr rein darstellbar.

[3] HEMPEL giebt (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1879, 1006) an, dafs aus Natriumacetat bereitetes CH_4 bei 200° durch Palladiumasbest oxydiert wird: So dargestelltes Gas enthält wahrscheinlich Verunreinigungen, wodurch sich die Differenzen in unseren Angaben erklären. Die von HEMPEL befolgte Darstellungsmethode wird zwar in allen Lehrbüchern angegeben, ist aber in keiner Beziehung, schon wegen der schlechten Ausbeuten, zu empfehlen.

[4] Aus einem Gemenge der Salzlösungen, wie angegeben, darstellbar.

[5] Aus C_2H_5J nach GLADSTONE und TRIBE: Reinigung wie die des CH_4.

[6] Aus CH_3J.

[7] Ähnlich verhalten sich die Alkohole gegen Reduktionsmittel: Methylalkohol wird schon beim Erwärmen mit Zinkstaub zu CO und H reduziert, Äthylalkohol erst bei Rotglut angegriffen. (Vergl. JAHN, *Grundsätze der Thermochemie*, 150.)

[8] Nach GLADSTONE und TRIBE aus Isopropyl- bez. Isobutyljodid erhalten

Versuchs	Kohlen-wasser-stoff	Gemenge	Kontakt-substanz	Oxydationstemperatur	
15	5) Iso-butan[8]	3.1 Isobut. 96.9 Luft	Palladium-asbest	1) 236°, 2) 225°, 3) 250°, 4) 220°, 5) 225°, 6) 250°	Ruthenium und Palladium verhalten sich also gegen diesen leichter oxydierbaren Kohlenwasserstoff gleich.
16	„	„	Ruthenium-asbest	1) 250°, 2) 236°, 3) 230°, 4) 225°, 5) 214°, 6) 222°	
17	6) Pentan[9]	[8]	Palladium-asbest	1) 210°, 2) 200°, 3) 180°, 4) 170°, 5) 210°	
18	7) Heptan[10]	[8]	Palladium-asbest	1) 270°, 2) 270°, 3) 280°, 4) 275°, 5) 300°, 6) 290°.	

Bei zur Oxydation nicht ausreichender Luftmenge reduziert das aus dem ›hr austretende, durch NaOH gereinigte Gas $PdCl_2$ zu Metall (Gegenwart von) s. später) und trübt dann Kalkwasser. Bei genügender Luftmenge ent-:ht nur CO_2 und H_2O. Olefine und Acetylen entstehen somit, da keine Re-:ktion von $PdCl_2$ eintrat, nicht.

Demnach liefern die Paraffine CH_4, C_2H_6 .... C_7H_{16} bei der κydation durch Palladiumasbest und einen Überschufs von Luft lbst bei möglichst niederer Temperatur, wie es scheint, lediglich $)_2$ und H_2O, jedoch durchaus nicht proportional der Menge des gewendeten Kohlenwasserstoffs.

---

d in der bei CH_4 beschriebenen Weise gereinigt und geprüft. Bei Propan die Reaktion weniger stark, die Ausbeute jedoch genügend.

[9] Petroleumgasolin blieb mehrere Wochen mit conc. H_2SO_4 in Berührung, rde dann fraktioniert und der bei ca. 37° übergehende Anteil, der, wie eine .mpfdichtebestimmung bestätigte, hauptsächlich aus Pentan bestand, aber her auch geringe Mengen niedriger siedender Paraffine enthielt, in der Art :wendet, dafs trockene Luft durch den in einer Waschflasche befindlichen ›hlenwasserstoff hindurch geleitet und dies Gemenge in das Rohr geleitet ırde.

[10] Das früher in San Francisco als Ersatz von Benzol gehandelte, durch :stillation eines Harzes der Pinus sabiniana hergestellte Theolin besteht nach ıORPE (*Chem. soc. Journ.* 1879, 296) aus unreinem normalen Heptan und durch Digerieren mit konz. H_2SO_4 leicht rein mit konstantem Siedepunkt 8—99°) zu erhalten. Das Durchleiten geschah ebenso wie bei [9]. Da eptan leicht rein darzustellen, wurde mit ihm die oben geschilderte Prüfung ıf etwaige Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation durch alladiumasbest vorgenommen.

B. Olefine.

Äthylen.[1]

Wegen seiner leichten Reindarstellung und niederen Verbrennungstemperatur wurden hiermit mehrere Versuche angestellt:

No. des Versuchs	Angewendet	Kontaktsubstanz	Oxydationstemperatur
19	3.1 C_2H_4 + 96.1 Lft.	Palladiumasbest	1) 210°, 2) 180°, 3) 224°, 4) 200°, 5) 220°, 6) 191°, 7) 224°
20	„	Palladium-Platinasbest	fast genau ebenso, also kein Unterschied: die Zersetzung erfolgt leichter als bei CH_4 und C_2H_6
21	„	30% Palladiumasbest mit CoN_2O_6 durchfeuchtet, getrocknet und geglüht, um ein Gemisch von Co_2O_3 mit Pd zu erzeugen	1) 227°, 2) 250°, 3) 260°, das leicht reduzierbare Metalloxyd verstärkt also dem Anschein nach nicht die Wirkung des Palladiumasbests
22 a)	„	Palladiumasbest	Nur bei heller Rotglut ist die Oxydation vollständig, bei dunkler entweicht noch unverbranntes Gas
b)	„	durch den Strom glühend gemachte Platinspirale	ist weniger wirksam als 22a
23 a)	Reines C_2H_4	2 g fein verteiltes Pd im Rohr nach HEMPEL auf 100° erhitzt	je nach Versuchsdauer werden 0.5—5 ccm Gas absorbiert, was bei quantitativen Analysen beträchtliche Fehler veranlassen kann
b)	„	6% Palladiumasbest	keine Absorption
24	3.1 C_2H_4 + 96.1 Lft.	Rutheniumasbest	1) 294°, 2) 281°, 3) 274°, 4) 320°
25	„	Osmiumasbest[2]	1) 150°, 2) 140°, 3) 135°, 4) 120°, 5) 116°, 6, 7, 8) 160°, 9) 170°, 10) 135°

Die oben angeführten Noten befinden sich auf der nächsten Seite.

Die Oxydationstemperatur ist demnach nicht immer die gleiche, ndern differiert so beträchtlich, dafs die Annahme, dafs dies durch rschiedene Versuchsbedingungen verursacht wird, gänzlich ausschlossen erscheint! — Um die Grenzen, innerhalb welcher die rbrennungstemperatur schwankt, nach Möglichkeit festzustellen, rden folgende Versuche angestellt:

Versuch 26. Dieselbe Mischung von C_2H_4 und Luft. Statt best gelangte in dem Glasrohr ein 1 mm starker, 25 mm langer atindraht zur Anwendung. Vor jedem Versuch kühlte, wie stets, r Ofen gänzlich ab, die Temperatur wurde bis zum Auftreten der rbonatfällung sehr langsam gesteigert, der Gasstrom stets in derben Weise reguliert. Trotz gröfster Sorgfalt schwankte, wie folde Werte zeigen, auch hier die Verbrennungstemperatur des H_4 ganz bedeutend! Sie wurde gefunden zu:
0°, 290°, 290°, 300°, 310°, 289°, 295°, 300°, 300°, 265°, 210°, 210°, 7°, 220°, 225°, 200°, 210°, 220°, 255°, 210°, 220°, 235°, 200°, 225°.

Versuch 27. Bei vierstündigem Überleiten desselben Gemenges er Glasbruchstücke trat bei 427° keine Oxydationserscheinung ein.

Versuch 28. Angestellt wie 26: Nachdem bei 240° Verbrenng eingetreten, blieb der Gasstrom während des Fallens der Temratur in Gang. Selbst bei 110° trat noch Bildung von CO_2 ein; t dann blieb die Lösung klar. Ist also das Platin soweit erhitzt, fs die Verbrennung des C_2H_4 durch Luft eingeleitet ist, so hält se noch bei weit niederer Temperatur weiter an. Da der Gasom hierbei mit nur 20—50 Blasen per Minute, also sehr langsam, durchging, erscheint es ausgeschlossen, dafs dies durch Entzünng des Gases verursacht wird. Mit CH_4 und C_2H_6, Palladiumd Rutheniumasbest wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

---

[1] Nach dem Verfahren von ERLENMEYER und BUNTE (*Ann.* 168, 64) erlt man nur geringe Ausbeuten. Die alte MITSCHERLICH'sche Methode (KOLBE, *hrbuch* I, 349): Einleiten von heifsem Alkoholdampf in ein Gemenge von Teilen H_2SO_4 und 3 Teile H_2O bei 165° giebt unabhängig von der Stärke r H_2SO_4 mehr Äther als Äthylen, hat aber den Vorzug, dafs das Schäumen ht eintritt. Durch schnelles Durchleiten durch H_2SO_4 ist der Äther nicht entfernen, wohl aber, wenigstens zum Teil, durch Schütteln mit viel kaltem O, vollständig durch lange Berührung mit H_2SO_4. Das Gas wird dann mits Na_2CO_3 und $K_2Cr_2O_7$ und mehrtägiges Behandeln mit H_2SO_4 gereinigt. — ich durch Auftropfen von in 2 Teilen Alkohol gelöstem Äthylendibromid auf kpulver (*Journ. Chem. Soc.* 1874, 27, 406) wurde Äthylen hergestellt und wie oben gegeben gereinigt, eine Methode, die zur Gewinnung kleiner Mengen geeignet ist.

[2] Wegen der Flüchtigkeit von OsO_4 schwer darstellbar: Aus Osmiumre durch Alkohol reduziertes Metall wurde auf dem Asbest verteilt.

No. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Ergebnis
29	9. Propylen[1]	3.1 C_3H_6 und 96.9 Luft	Palladiumasbest	170°, 180°, 200°, 200°
30	„	„	Rutheniumasbest	235°, 252°, 256°, 239°
31	„	„	Rhodiumasbest	283°, 284°, 270°, 290°
32	10. Trimethylen[2]	3.1 Trimethylen 96.9 Luft	Palladiumasbest	260°, 290°, 270° } Die Oxydationstemperatur liegt also anscheinend zwischen der des Propans und derjenigen des Propylens.
33	„	„	Osmiumasbest	200°, 200°, 180°, 165° } (see 32)
34	11. Isobutylen[3]	3.1 Isobutylen 96.9 Luft	Palladiumasbest	180°, 160°, 170°, 185°, 155°
35	12. Acetylen[4]	3.1 C_2H_2 und 96.9 Luft	„	3 Versuche: oberhalb 339° (KNO_3) 1 Versuch: „ 359° ($KClO_3$) CO nicht, sondern nur CO_2 und H_2O nachweisbar. In Beständigkeit den Paraffinen gleichkommend, ist es sicher beständiger als Olefine.
36	13. Benzol[4]	[5]	„	290°, 250°, 270°: der Asbest erglüht leichter als bei allen anderen untersuchten Kohlenwasserstoffen
37	14. Alkoholdampf	mit Luft durchgesaugt	„	160°, 240°, 150°, 150°
38	CO[6]	10 CO, 90 Luft	„	3 Versuche bei 339°, 1 Versuch etwas höher 1 Versuch 359° ($KClO_3$), 1 Versuch 290° } Abänderung der Zusammensetzung des Gemenges und der Geschwindigkeit des Gasstromes bewirkt kein anderes Resultat. Liegt zwischen CH_4 und C_2H_4.
39	„	„	Rutheniumasbest	194°, 209°, 182°, 188° } (see 38)

Die Noten zu vorstehender Tabelle befinden sich auf Seite 225.

[1] Durch Eintropfen von 80 g Propyljodid in 50 g Alkohol und 50 g Kali auf em Wasserbade (nach ERLENMEYER, *Zeitschr. f. Chemie* 1864, 647) bei 40° erhalten nd durch Waschen mit H_2O, kalter H_2SO_4 und KOH gereinigt. Auch nach LADSTONE und TRIBE (*Journ. Chem Soc.* 1874) und NIEDERIST (*Ann.* 196, 358) urch Auftropfen einer Mischung von 20 ccm Allyljodid und 3 Vol. Alkohol if 30 g granuliertes Zink und 10 g Zinkstaub auf dem Wasserbade nach r Gleichung $C_3H_5J + C_2H_5 . OH + Zn = Zn(OC_2H_5)J + C_3H_6$ dargestellt und ie angegeben gereinigt. Zusatz des granulierten Zinks verhindert das lästige Zummenbacken der Masse, stetes Umschwenken befördert die Entwickelung s Gases. Jodverbindungen waren in demselben nicht nachweisbar. — Als r Kohlenwasserstoff nach der von BEILSTEIN und WIEGAND (*Ber.* 1882, 1498) gegebenen Methode aus Propylalkohol und 120 g P_2O_5 dargestellt wurde, ıfste die zuerst eintretende heftige Reaktion durch Kühlung des Kolbens geßsigt werden. Nach Zusatz von 130 ccm Alkohol hörte die Einwirkung auf: ate Methode mit geringer Ausbeute. — Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub LAUS und KERSTEIN, *Ber.* IX, 695) giebt schlechte Ausbeute. Wegen starken häumens kann man schlecht regulieren. — Aus Allyljodid bereitetes Propylen heint nach seinem Verhalten am reinsten zu sein. — Die 3 ersten Methoden ırden benutzt.

[2] Aus 20 ccm Trimethylenbromid, 60 ccm Alkohol und 60 g Zinkstaub i einer 60° nicht übersteigenden Temperatur nach GUSTAVSON erhalten, rch Eiskühlung, Digestion mit H_2SO_4 und verdünnter $KMnO_4$-lösung geinigt. Letztere beseitigt nach WAGNER (*Ber.* 1888, 1230) Propylen durch berführung in das entsprechende Glykol.

[3] Aus einer in der Kälte bereiteten Mischung von 100 gr Isobutylalkohol ıd 100 g H_2SO_4 mit 160 g $CaSO_4$ und 40 gr $KHSO_4$ durch Erhitzen bis zur ›haften Gasentwickelung nach PUCHOT (*Ber.* 1883, 2284 R) dargestellt. Das ıs ist unrein, da andere weniger flüchtige Körper in Dampfform mit rtgehen. Aus gepulvertem KOH und Isobutyljodid oder -bromid erhält ın leicht reineres Gas: KJ umhüllt wegen seiner Löslichkeit in Alkohol nicht s KOH und ist deswegen dem Bromid vorzuziehen! Nach dieser Methode rgestelltes, durch H_2SO_4 gereinigtes, von Jodverbindungen freies Gas wurde rwendet. Es mufs wegen seiner Löslichkeit in H_2O über Salzlösungen aufwahrt werden.

[4] Zu 100 g rohem Kali wurde mittels Tropftrichters eine Mischung von 0 g Alkohol und 50 g Äthylenbromid langsam zugesetzt, das entweichende ıs durch siedendes KOH geleitet und in ammoniakalischer Kupferlösung abbiert. Der zuerst mit Kupferlösung, dann mit NH_3 ausgewaschene Niederılag von Cu_2C_2 giebt mit HCl zersetzt H_2C_2 und Cu_2Cl_2 (KEYSER, *Am. chem. ırn.* 1892, 285). Acetylenkupfer mufs bei Luftabschlufs aufbewahrt werden, ıst erhält man schlechte Ausbeuten an Gas. Es empfiehlt sich deswegen s Auswaschen in einer CO_2-Atmosphäre.

MAQUENNE hat (*Compt. rend.* **115**, 558) durch die sehr interessante Methode: duktion von $BaCO_3$ durch Mg-pulver unter oft sehr heftiger Einwirkung ryumcarbid, welches mit H_2O fast reines C_2H_2 giebt, erhalten.

[5] Wegen seines niedrigen Siedepunktes und häufigen Vorkommens hier t besprochen. Durch dasselbe wurde Luft geleitet.

[6] Aus $H_2C_2O_4$ und H_2SO_4. Mit NaOH gereinigt.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergeben sich die folgenden wichtigen Thatsachen:

1) Die Oxydationstemperatur hängt, wie bereits bekannt, von der Natur der Kontaktsubstanz ab.

2) Es sind oft, jedoch nicht immer, zwei Stadien des Oxydationsprozesses zu erkennen: Nachdem bei steigender Temperatur ein Moment eingetreten, wo nur minimale Mengen von CO_2 entstehen und bei einer Steigerung von 20, 30 und mehr Graden hierin keine Veränderung eingetreten, bildet sich momentan viel CO_2, was an einen Übergang von langsamer Verbrennung zu solcher mit Flammenentwickelung erinnern könnte.[1] Oft läfst sich überhaupt nur die heftige Reaktion beobachten: Dem Anschein nach sind bei hohen Temperaturen die Kohlenwasserstoffmoleküle gegenüber Sauerstoff sehr labil.

3) Unter im übrigen vollständig gleichen Versuchsbedingungen schwankt die Oxydationstemperatur desselben Kohlenwasserstoffes oft innerhalb weiter Grenzen: Ohne Einflufs ist hierauf eine Änderung in dem Verhältnis zwischen Kohlenwasserstoff und Luft.

4) Die Paraffine sind gegen erhitzte Luft und Palladiumasbest am beständigsten; dann folgen C_2H_2 und CO, während die Olefine am leichtesten zersetzt werden.

5) Die niedrigsten Glieder einer homologen Reihe sind am beständigsten.

6) Von allen brennbaren Gasen oxydiert sich unter dem Einflufs von Palladiumasbest nur H in der Kälte.

7) Bei Luftüberschufs bilden sich aus Kohlenwasserstoffen stets gleichzeitig H_2O und CO_2.

8) Auch wenn bei Luftüberschufs ein beträchtlicher Teil des Kohlenwasserstoffes unzersetzt entweicht, oxydiert sich der übrige Teil stets vollständig unter gleichzeitiger Bildung von H_2O und CO_2. Bei nicht genügender Sauerstoffmenge kann auch CO entstehen.

9) Nach der Stärke ihrer Oxydationswirkung geordnet, bilden die geprüften Metalle folgende Reihe:

1. Osmium (am kräftigsten wirkend), 2. Palladium, 3. Platin, Ruthenium, 4. Iridium, 5. Rhodium, 6. Gold.

Das die Oxydation des Äthylens schon bei unter 150° bewirkende Osmium wirkt ausgesprochen am kräftigsten; gegenüber Wasserstoff ist Rhodium schwächer als Palladium. Offenbar hängt dies nicht von der Gröfse des Atomgewichtes ab; die Oxydationswirkung

[1] Bei den mitgeteilten Versuchen beziehen sich die Temperaturangaben auf lebhafte $CaCO_3$-Bildung.

er Mehrzahl der aufgeführten Metalle erklärt sich wohl dadurch, afs sie unbeständige, den Sauerstoff leicht abgebende Oxyde bilden. loch genügt nur der Hinweis, dafs Platin überhaupt hierbei keine auerstoffverbindung erzeugt, um die Notwendigkeit einer weiteren rforschung dieser Verhältnisse darzuthun!

10) Bei Luftüberschufs und heller Rotglut wirkt Palladiumsbest ebenso vollständig wie Kupferoxyd.

11) Erglühen des Palladiumasbestes ist für die Einleitung der erbrennung, falls dieselbe nicht quantitativ zu sein braucht, nicht otwendig.

12) Die Menge des auf dem Asbest fein verteilten Metalles ist hne Einflufs: 2%iger Palladiumasbest wirkt nicht anders als)%iger, doch wächst mit der Menge des Metalles, infolge der hwierigkeit der gleichmäfsigen Verteilung, die Neigung zum Erühen.

Nach Berliner[1] beginnt bei der Reaktion $H_2 + O = H_2O$ die talytische Wirkung jedes Metalles bei einer bestimmten Tempetur und steigert sich in dem Mafse als jene wächst: Platinblech ll bei 170°, Kupfer bei 280°, Zink bei 350°, Aluminium noch nicht i 440° wirken; bei einer bestimmten Temperatur soll ferner eine nz bestimmte Menge Wasser gebildet werden. Nach meinen Verchen ist dies jedoch nicht der Fall. — Nach Krause und Meyer[2] ginnt bei Anwesenheit von Quecksilber die Oxydation des Wasserffes bei 305° und wird durch Steigen der Temperatur beschleugt. Glas bewirkt die Verbrennung desselben zwischen 650 und 730°.

3. Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff.

In einer Reihe von Versuchen wurde der Einflufs, welchen asserstoff auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Gegenrt von Metallen ausübt, untersucht. Es sei hierüber folgendes tgeteilt:

Wird eine Mischung von CH_4, Luft und wenig H langsam über lladiumasbest geleitet, so bildet sich zuerst Wasser und das than verbrennt bei 400°, also ebenso, als wenn kein H zugegen .[3] Schnelleres Durchleiten bewirkt lebhafteres Verbrennen des asserstoffes, infolgedessen Erglühen des Asbestes und sofortige ldung von CO_2.

---

[1] *Pogg. Ann.* N. F. 35, 791.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1891, 698 R.

[3] Hempel, der gleichfalls zu diesem Ergebnis kommt, giebt die Verbrengstemperatur zu 200° an.

Auch Wasserstoff und Athan zeigen dasselbe Verhalten, überhaupt läfst sich sagen, dafs Paraffine bei Gegenwart von Wasserstoff und überschüssiger Luft durch Palladiumasbest nur dann verbrannt werden, wenn durch zu schnelle Oxydation des Wasserstoffes Erglühen des Palladiums eintritt.

Für Olefine, Wasserstoff und Luft gilt dasselbe: Die Oxydationstemperaturen jener liegen nur niedriger, als diejenigen der entsprechenden Paraffine. Unterhalb derselben tritt oft eine, wahrscheinlich durch Occlusion bedingte Volumkontraktion ein.

Wird Wasserstoff zu einem Gemenge von CO und Luft gesetzt, so sinkt bei Anwendung von Palladiumasbest die Verbrennungstemperatur von 300 auf 100°.

Wird ein Gemenge von 3.1 Teilen Propan, 2 Teilen Wasserstoff und 94.9 Teilen Luft langsam über Palladiumasbest geführt, so wird ersteres zwischen 270 und 339° ohne Bildung von CO und Olefinen verbrannt, was mit dem Verhalten von Gemengen von Kohlenwasserstoffen und Luft übereinstimmt.

4. Verhalten von Kohlenwasserstoffen gegen Metalloxyde.

Bei der Sorgfalt, mit welcher die Temperaturermittelung und die Herstellung des metallischen Asbestes bei den oben beschriebenen Versuchen erfolgte, erscheint der Schlufs berechtigt, dafs das bereits erwähnte Schwanken der Verbrennungstemperatur nicht auf Apparat und Materialien zurückzuführen ist.

Als zur weiteren Klärung dieser Frage das Verhalten von CuO, $PbCrO_4$, Ag_2O, $AgMnO_4$, $Ag_2Cr_2O_7$ untersucht wurde, stellte sich — nur dieses Ergebnis sei hier angeführt — z. B. heraus, dafs Äthylen durch letzteres bei 320°, 279°, 300°, 250°, 265°, 260°, 280° zu CO_2 verbrannt wurde, dafs also auch hier derartige Schwankungen zu beobachten waren. Ebenso bildeten sich auch hier, lange vor Eintritt der Hauptreaktion, Spuren von CO_2. Diese langsame Verbrennung hörte aber auf, sobald die Temperatur genügend hoch geworden war. —

Hempel empfiehlt, aus einem Gasgemenge mittels fraktionierter Oxydation die einzelnen Komponenten zu entfernen. Die oben mitgeteilten Resultate lassen die Durchführbarkeit einer derartigen Methode fraglich erscheinen, wovon allerdings die von Hempel und Winkler so vervollkommnete Verbrennung des Wasserstoffes auszunehmen ist.

Allegheny, Pa., Western University, Chemical Laboratory.

Eingegangen bei der Redaktion am 23. Dezember 1893.

Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen.

II. Mitteilung.

Qualitative Reaktionen.

Von

FRANCIS C. PHILLIPS.[1]

Die Erkennung eines Gases in kompliziert zusammengesetzten Gemischen bereitet, obgleich hierfür zwar einzelne geeignete Methoden vorhanden sind, noch vielfach Schwierigkeiten. Ein System für die qualitative Untersuchung von Gasgemengen läſst sich, da nur wenige „Gruppen" chemisch ähnlicher Gase bekannt sind und die einzelnen Glieder sich viel ähnlicher wie z. B. die Metalle ein und derselben Gruppe verhalten, nur mit Einschränkung aufstellen.

Nach den bisherigen Vorschlägen kann man sich folgender Einteilung bedienen:

Gruppe 1: H.
„ 2: CO.
„ 3: CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} etc.
„ 4: C_2H_4, C_3H_6 Trimethylen etc.
„ 5: C_2H_2 etc.
„ 6: H_2S, CH_3SH, $(CH_3)_2S$, COS, CS_2.
„ 7: CO_2.
Nicht eingereiht: O, N.

Für den vorliegenden Zweck erscheint es angebracht, nicht nur unter den gewöhnlichen Bedingungen permanente Gase, sondern auch Dämpfe von Flüssigkeiten wie CS_2, C_6H_6 etc., die in kleinen Mengen vorhanden sein können, in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen.

Angewandte Methoden.

Handelte es sich darum, das Verhalten eines Gases gegen feste Substanzen zu ermitteln, so wurde der in der ersten Mitteilung[2] geschilderte Apparat benutzt. Statt des Palladiumasbests wurde das betr. Salz etc. in das Rohr eingeführt.

Bei Reaktionen zwischen Gasen und Lösungen wurde nach zwei Methoden gearbeitet:

---

[1] Nach dem englischen Original für die anorganische Zeitschrift bearbeitet von C. FRIEDHEIM, Berlin.

[2] *Diese Zeitschr.* 6, 1.

Entweder wurde das Gas durch Kapillarröhren in Reagenzröhren, welche die betreffenden Lösungen enthielten, geleitet, oder über Wasser in Gasflaschen gesammelt und eine geringe Menge des betr. Reagenzes mittels eines nach oben gebogenen Tropftrichters eingeführt. Dann wurde die durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel verschlossene Flasche in umgekehrter Lage genügende Zeit (Tage bis Monate) aufbewahrt, was, ohne Verluste befürchten zu müssen, sogar in kochendem Wasser geschehen kann.

Die erste Methode empfiehlt sich für solche Gase, die in gröfserer Menge und in gut regulierbarem Strome darstellbar sind, die letztere ist mit geringeren Mengen ausführbar, daher besonders für Gase, welche Spuren schwer zu entfernender auf das Reagenz einwirkender Verunreinigungen enthalten, geeignet. Je kleiner das Volum, um so sicherer ist dann der Versuch; 20—50 ccm genügen gewöhnlich.

Wasserstoff.

Darstellung siehe Seite 214 und 215. Die Untersuchung erfolgte nach beiden Methoden.

1. Reaktionen in Lösung.

Reagenz	Verlauf der Reaktion
$PdCl_2$	Sowohl in der Kälte als bei 100° langsame aber vollständige Reduktion zu Metall, welches sich meistenteils als schwarzes Pulver, nur einigemale als dünne Haut an der Gefäfswandung ausscheidet.
$PtCl_4$[1]	Dasselbe Ergebnis, jedoch stets schwarzes Pulver.
$AgNO_3$[2]	O wenn Spuren freie HNO_3 zugegen.
$AgNO_3 + NH_3$	Langsame Reduktion zu schwarzem Pulver.
K_2RuO_4	Langsame Reduktion zu schwarzem Metall, wobei die Orangefärbung der Lösung verschwindet.

[1] Mendelejeff, *Principles of chemistry* 2, 353.

[2] Nach Russel (*Journ. Chem. Soc.* XII, 2, 3) reduziert H Silbernitratlösung unter Bildung von salpetriger Säure. Pellet fand (*Compt. rend.* 78, 1132), dafs überschüssiges Ag_2O die Reaktion veranlafst und dafs vollständig neutrale Lösungen nicht verändert werden: Eigene Erfahrungen bestätigen diejenigen Pellets. Bei Gegenwart einer Spur freier HNO_3 tritt keine Reduktion ein; schüttelt man aber die Lösung mit frisch gefälltem Ag_2O und filtriert, so reagiert sie gegen Lackmus alkalisch und wird durch H langsam reduziert. Kocht man mit dem Oxyd, so ist dies noch mehr der Fall: Zum Nachweis des H benutzt man also vorteilhaft eine alkalische Lösung.

Reagenz	Verlauf der Reaktion
$KMnO_4$ neutr.[1]	Außerordentlich langsamer Übergang in Braun.
$KMnO_4 + H_2SO_4$	Langsam entfärbt.
$KMnO_4 + NaOH$	Ebenso.
$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$	In der Kälte und bei 100°: 0.
OsO_4	0. Nach 2–3 Wochen in direktem Licht Spuren von Reduktion.
Fe_2Cl_6	0 in der Kälte. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° Spuren von $FeCl_2$.[2]

Keine Einwirkung zeigten: Jr_2Cl_6, Rh_2Cl_6, CeO_2 in verd. H_2SO_4 gelöst, $HgCl_2$, $AuCl_3$, $K_6Fe_2Cy_{12}$, Ru_2Cl_6, rauch HNO_3.[3]

Lösungen von leichter reduzierbaren Metallsalzen werden also durch Wasserstoff, u. a. besonders beim Erhitzen auf 100°, reduziert.

Es empfiehlt sich hierbei drei Arten von Reaktionen je nach der Intensität derselben zu unterscheiden: Erstens, solche mit sofortiger und quantitativer Umsetzung (NaOH und CO_2), sodann solche mit zwar langsamer aber doch vollständiger Einwirkung ($PdCl_4$ und H) und drittens Umsetzungen, die erst nach geraumer Zeit und auch dann nur in Spuren sich bemerkbar machen (Fe_2Cl_6 und H).[4]

Keine der für H mitgeteilten Reaktionen gehört zur ersten, fast alle zur zweiten Klasse.

2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

Bei der hohen Bildungswärme des Chlorwasserstoffs (22 Cal.) läſst sich erwarten, daſs Metallchloride schon bei niederer Tem-

[1] Nach Meyer und Askenasy (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1892, 410 R) reduziert elektrolytisch entwickelter Wasserstoff $KMnO_4$.

[2] Ferricyankalium erzeugt nur minimale Blaufärbung.

[3] Winkler, *Zeitschr. anal. Chem.* (1889), 269.

[4] Dieselben sind nur schwierig zu erklären: Es lassen sich kaum die bekannten Reaktionen von Metallsalzen; z. B. die Fällung von Spuren von FeS aus Fe_2Cl_6-Lösungen mittelst H_2S, oder von CaC_2O_4 aus einer schwach sauren Lösung mittelst $(NH_4)_2C_2O_4$ hiermit vergleichen, bei denen eine Veränderung im Gehalt an freier Säure die Fällung zu einer vollständigen macht. Die Reduzierbarkeit ammoniakalischer Silberlösungen mittelst Wasserstoff wird durch weiteren Zusatz von NH_3 oder sonstige Abänderung der Versuchsbedingungen nicht verändert, ist also eine typische Reaktion der dritten Klasse.

peratur durch Wasserstoff reduziert werden. Geringe Mengen verschiedener Salze wurden im Glasrohr in dem beschriebenen Apparat der Wirkung eines langsamen Stromes von Wasserstoff ausgesetzt.[1]

Ergebnisse.

Reagenz	Reduktionstemperatur
Ru_2Cl_6, aq. frei	190°. Bei Gegenwart von O z. B. bei Anwendung eines Gemenges von 4 Vol. H und 6 Vol. Luft tritt merkwürdigerweise selbst bei 320° noch kein HCl auf.
$AuCl_3$[2]	Bei 150° reduziert.
Rh_2Cl_6, aq. frei	200°.
$PtCl_4$[2]	Unter 80° unter Bildung von H_2O und HCl reduziert.
$PdCl_2$	In der Kälte reduziert.
AgCl	270°—280°.
AgBr	330°—360°.
AgJ	350°—370°.
HgJ_2	Ohne Reduktion flüchtig.

Die in der Kälte unter Entwickelung von HCl eintretende sofortige Umsetzung des $PdCl_2$ macht dasselbe, da die Chlorwasserstoffsäure mit Leichtigkeit durch $AgNO_3$ nachweisbar ist, zu einem höchst wertvollen Reagenz auf freien Wasserstoff neben anderen Gasen. Die Reaktion $2PdCl_2 + 5H = Pd_2H + 4HCl$ [$-(2\times 40$ Cal.) + 9.4 Cal. + (4×22) Cal. = 17.4 Cal.] ist exothermisch, sie tritt, da die Masse sich sofort erwärmt, ohne Wärmezufuhr ein und geht auch so zu Ende![3]

Sie ist derartig empfindlich, dafs sich noch Spuren von Wasserstoff, z. B. 0.05 % in einem indifferenten Gase, wie Stickstoff, durch die sofortige Bildung von AgCl nachweisen lassen, nur mufs hierbei

[1] Das Einleiten der Reaktionstemperatur wurde hierbei an der Fällung einer vorgelegten verdünnten Silbernitratlösung erkannt.

[2] Durch Lösen des Metalls in Königswasser und Eindampfen zur Trockne erhalten.

[3] Nach MENDELEJEFF (*Princ. of Chem.* 2, 355) ist Pd_2H die wahrscheinliche Zusammensetzung des Palladiumwasserstoffs.

ı eine Kondensierung der Chlorwasserstoffsäure im Rohr zu ver-
ɜiden, absolute Trocknung des Gemenges vorangehen.

Zweckmäſsig führt man die Prüfung in folgender Weise aus:
.. 0.2 g $PdCl_2$[1] werden auf den Boden eines trockenen Reagenzglases
bracht und auf dasselbe aus einem engen Rohr das durch $CaCl_2$
d P_2O_5 getrocknete Gasmenge und die entweichenden Gase sodann
AgNO$_3$ geleitet. Sind Luft oder Sauerstoff nicht zugegen, so
beitet man nicht in der Kälte, sondern erwärmt das Rohr im
asserbade auf 40—50°, vorausgesetzt, daſs Kohlenwasserstoffe
ɜichfalls nicht vorhanden sind (s. die folgende Tabelle). Sollen
ıuren von H nachgewiesen werden, so muſs der Sauerstoff vorher
ɹrch längere Berührung des Gasgemenges mit alkalischer Pyro-
llollösung oder noch besser durch eine zwar langsamer, aber voll-
ındiger wirkende Mischung von Eisenoxydulsulfat und Kalkmilch
tfernt werden. Beim Arbeiten im Rohr bringt man, um ein Ver-
ıuben zu verhüten, das $PdCl_2$ zwischen Asbeststopfen.

[1] Dampft man eine Lösung von Palladium in Königswasser zur Trockne,
erhält man braune, in Wasser oder Chlorwasserstoffsäure unvollständig lös-
he Krusten mit wechselndem Chlorgehalt, die offenbar durch eine beim Ein-
mpfen eintretende Zersetzung entstanden sind. Zur Darstellung von reinem $PdCl_2$
rfährt man zweckmäſsig folgendermaſsen: Die Lösung in Königswasser wird
ter wiederholtem Zusatz von HCl mehrere Tage in bedeckter Schale auf dem
asserbade erwärmt, dann, nach vollständiger Vertreibung der niederen Stick-
yde, zur Trockne gedampft und der Rückstand in einem Glasrohr unter
ırchleiten von trockenem HCl auf 180° erhitzt. Dieselbe wurde dann durch
)$_2$ vollständig ausgetrieben.

Zwei Analysen eines so hergestellten Präparates, die durch Überleiten von
asserstoff, Auffangen des entweichenden HCl in titrierter NaOH und Rück-
rieren ausgeführt wurden, ergaben, daſs in dieser Weise reines $PdCl_2$ erhalten
rd. Dasselbe — zu obigen und den folgenden Versuchen benutzt — ist
gen Wasserstoff bei weitem empfindlicher, als das nach der ersterwähnten
ɜthode hergestellte.

Gas	Ergebnis
Reines CH_4 (nach GLADSTONE und TRIBE)	Unter 100° reduziert.[1]
CO_2 und andere indifferente Gase	Bei ca. 250° entweicht Cl.
O, trockene Luft	Schon bei 160° tritt Cl auf, wobei vermutlich ein Oxychlorid entsteht. Bei langem Erhitzen auf 100° werden (durch $AgNO_3$ und $FeSO_4$ nachweisbar) Spuren von Cl frei.
Paraffine, Olefine oder Acetylen mit Luft gemengt	Bei gelinder Hitze tritt unter Reduktion zu Metall und Entwickelung von HCl sofortige Reduktion ein.
Alkohol, Äther, Benzoldämpfe	Zeigen dasselbe Verhalten.
Gemenge von Luft und Wasserstoff	Noch 0.1 % H können mit Sicherheit erkannt werden, doch darf die Temperatur nicht über 50° steigen. Bei 100° entweicht Cl, was leicht durch Einleiten in eine mit $FeSO_4$ versetzte $AgNO_3$-Lösung nachzuweisen ist.

An der Luft durch Erhitzen oxydiertes Palladium wird durch Wasserstoff leicht reduziert. Leitet man über dasselbe ein H-haltiges Gasgemenge, so läfst sich die gebildete Feuchtigkeit durch ein Gemenge von $FeSO_4 + 7\,aq$ und $K_6Fe_2Cy_{12}$ (vergl. S. 218) nachweisen.

Ag_2O wird bei 100°,[2] J_2O_5 noch nicht bei 250°, d. h. nahe der hier liegenden Dissoziationstemperatur der Verbindung reduziert (Unterschied des H von CO). JrO_2 bildet in der Kälte mit glänzender Funkenbildung Metall und kann unter Benutzung eines Feuchtigkeitsindikators zum Nachweis minimaler Spuren von H benutzt werden.

Die $PdCl_2$-Reaktion ist jedoch allen übrigen überlegen. Versuche, sie zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Wasserstoff auszugestalten, sind im Gange. Die Occlusion des H durch reduziertes Palladium und der hierdurch bedingte Verlust haben bisher die Benutzung desselben für eine quantitative Bestimmung verhindert.

[1] Nach neueren Versuchen ist das $PdCl_2$ durch Methan und andere Kohlenstoffe leichter reduzierbar als früher angegeben wurde. Ein weiteres Studium dieses Gegenstandes behält sich der Verfasser vor.

[2] DARVIDOWA, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1888, 442 R.

Methan.[1]

Methan ist (nur Athan ist hiervon vielleicht auszunehmen) von llen Kohlenwasserstoffen gegen Lösungen am beständigsten. Es ird durch keinen der in Tabelle Seite 230 aufgeführten Körper elbst bei langer Berührung in der Kälte oder bei 100° zersetzt nd giebt auch weder in mit Kalkwasser versetztem H_2O_2, noch mit alciumhypobromit eine Fällung.

Bromwasser wird gleichfalls, auch bei längerer Einwirkung, nicht ıtfärbt, Chlor greift erst weit über 100° an. Eine über H_2O dem rekten Sonnenlicht eines Julitages ausgesetzte Mischung von CH_4 ıd Cl liefs keine Farben- oder Volumveränderung erkennen, wie sondere Versuche über die Chlorierung von Methan zeigten.

K_2RuO_4 wird langsam unter Abscheidung von Metall zersetzt. ne allen Kohlenwasserstoffen gemeinsame, höchst empfindliche eaktion besteht darin, dieselben in mit $KMnO_4$-Krystallen versetzte nz. H_2SO_4 zu leiten. Hierbei tritt sofortige, durch Kalkwasser chweisbare Kohlensäureentwickelung ein.

2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

Durch Glühen von Eisennitrat hergestelltes Fe_2O_3 wurde bei ırker Erhitzung im Glasrohr über dem Bunsenbrenner langsam d unvollständig unter Bildung von etwas CO neben CO_2 durch I_4 zersetzt, Krystalle von J_2O_5 noch nicht bei der Dissoziations- mperatur, AgCl und AgBr bei 414° bez. oberhalb 439°, AgJ ist ne Zersetzung flüchtig.[2]

Wird $NiCl_2$ in Naturgas von Murrysville erhitzt, so verwan- lt es sich in eine fast farblose, schön krystallinische Masse, welche Zusammensetzung des Ausgangsproduktes zeigt. Bei dunkler tglut tritt Reduktion unter Abscheidung von Kohle ein.

Äthan.[3]

Verhält sich gegen die genannten Reagenzien, gegen H_2SO_4 und MnO_4 dem Methan so ähnlich, dafs eine eingehendere Untersuchung erflüssig erschien. K_2RuO_4 wird sofort zu Metall reduziert. Auch

[1] Dargestellt nach GLADSTONE und TRIBE (vergl. Seite 220).

[2] H und CH_4 reduzieren also die Silberhalogenverbindungen in derselben eise wie das Licht. Auch gegen dieses ist AgCl am unbeständigsten, AgJ ı beständigsten.

[3] Darstellung siehe Seite 230.

J_2O_5, $Ag_2Cr_2O_7$ und verschiedene Metalloxyde verhalten sich ebenso wie gegen CH_4.

Propan.[1]

Auch hier gilt das vom CH_4 gesagte. Mitunter ist, wie bereits betont, eine leichtere Oxydation zu beobachten, doch gelang es nicht, ein zur Unterscheidung von den übrigen Kohlenwasserstoffen geeignetes Reagenz aufzufinden.

Isobutan.[2]

Verhält sich wie die vorigen; unterscheidet sich jedoch, wie bereits bei dem Verhalten des Palladiumasbestes besprochen (vergl. Seite 221), durch niedere Verbrennungstemperatur.

Heptan.[3]

Verhält sich im allgemeinen wie Methan. Da auch selbst bei längerer Berührung mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff CeO_2, OsO_4, $AuCl_3$, $KMnO_4$ nicht angegriffen werden, so scheint das Heptan fast ebenso beständig wie CH_4 zu sein. —

Betrachtet man die Paraffine als analytische Gruppe, so bleibt, wie aus dem Mitgeteilten zu folgern, lediglich übrig, sie nach Entfernung der anderen absorbierbaren Bestandteile alle zusammen mittels Kupferoxydes zu H_2O und CO_2 zu verbrennen und auf die Feststellung der Natur der einzelnen Bestandteile zu verzichten.

Bei Abwesenheit freien Sauerstoffes lassen sich CH_4 und andere Paraffine durch Überleiten über Palladiumoxyd, das durch Erhitzen von Palladium an der Luft gebildet war, dadurch nachweisen. dafs man die hierbei entstehende Verbindung von Palladium mit Kohlenstoff[4] im Sauerstoffstrom verbrennt und die CO_2 nachweist.

---

[1] Darstellung siehe Seite 220.

[2] Darstellung siehe Seite 220.

[3] Darstellung siehe Seite 221.

[4] So hergestelltes Palladiumcarbid (vergl. GRAHAM-OTTO III, 995 und WILM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1892, 220) löst sich in Königswasser mit kampherähnlichem Geruche auf.

Olefine.

1. Reaktionen in Lösung.

z	1. Äthylen[1]	2. Propylen[2]	3. Isobutylen[3]	4. Trimethylen[4]
	Reaktion 2. Klasse: Schnelle und vollst. Reduktion zu schwarzem Metall ohne Bildung von CO_2, sowohl in der Kälte als bei 100°[5]	Unter schneller Absorption vollständige Reduktion. Mit indifferenten Gasen, wie N auch mit Luft, gemengt tritt keine CO_2-Entwickelung ein	Schnelle Reduktion: keine CO_2	Reduziert ohne Bildung von CO_2, jedoch bedeutend langsamer als 1—3
	0	0 in der Kälte und bei 100°	0	0 in der Kälte und bei 100°
	Verhält sich wie 1): Es entsteht keine CO_2; das Au fällt als braunes Pulver aus	Verhält sich wie Äthylen	Ohne CO_2-Bildung schnell in der Kälte und bei 100° reduziert	„ „
+ s- ·H	Äufserst geringe Reduktion	—	—	—
	0	0	—	0 in der Kälte und bei 100°
₃	Nach mehreren Tagen wird die Lösung, ohne dafs Metall ausfällt, farblos	0	—	—
₈	0[6]	0	0	0 in der Kälte und bei 100°
'₃	0	0	0	0
'₃ +	0	0	0[11]	0
. ₄	Schnell braun[7]	Langsam braun	Braun	0
)₄ +	Schnell entfärbt	Schnell entfärbt	Schnell entfärbt	0
)₄ = le SO_4	Sofort CO_2	Sofort CO_2	Sofort CO_2	Sofort CO_2

Anmerkungen siehe Seite 239.

Reagenz	1. Athylen	2. Propylen	3. Isobutylen	4. Trimethylen
13) CrO_3	0	0	0	—
14) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$	Weder in der Kälte noch bei 100° Farbenveränderung[8]	—	—	—
15) OsO_4	Schnelle Reduktion zu schwarzem Pulver	Schnelle Reduktion zu schwarzem Pulver	Schnelle Reduktion zu schwarzem Pulver	—
16) K_2RuO_4	Sehr empfindlich: Die Orangefärbung verschwindet, Metall wird abgeschieden	Spuren von Reduktion nach 24 Stunden	Leichte Reduktion	Nach lang Berührun Spuren vo Reduktio (Reaktio 3. Klass
17) Fe_2Cl_6	0 bei 100° und in der Kälte	0 bei 100° und in der Kälte	0	Nach 24 St den Spur von FeCl (Reaktio 3. Klass
18) $Ca(OBr)_2 + Ca(OH)_2$	Keine Bildung von $CaCO_3$	0	0	0
19) $K_6Fe_2Cy_{12}$	0	0	0	0
20) Bromwasser	Schnelle aber unvollständige Absorption[9]	Selbst bei längerer Berührung unvollständige Absorption	Sofortige aber unvollständige Wirkung	Äufserst lan same Einwirkung
21) H_2O_2	Keine CO_2[10]	0	0	0
22) CeO_2 in H_2SO_4	—	0 in der Kälte und bei 100°	Schnell entfärbt	0
23) H_2SO_4 konz.	0 in der Kälte, bei 100° schnelle Absorption	Keine Absorption in der Kälte	0	0
24) J in KJ	—	—	Sofort entfärbt	0
25) $HgNO_3$	0	—	Sofort unter Abscheidung eines grauen Pulvers von Metall zersetzt. (Reaktion 2. Klasse.)	0

Anmerkungen siehe Seite 239.

2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

Äthylen soll Ag_2O reduzieren unter Bildung von Karbonat bei 40°.[12] Trockenes $PdCl_2$ wird bei ca. 140°, J_2O_5 unter Bildung on Jod bei ca. 270° reduziert. Propylen zeigt im ganzen dasselbe erhalten, J_2O_5 zerfällt hier bei der Dissoziationstemperatur unter ildung von CO_2 und J. Isobutylen giebt damit schon bei 89° dielben Produkte und Trimethylen verhält sich wie Propylen.

Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, dafs Olefine h bei Temperaturen unter 100° durch eine grofse Beständigkeit

---

[1] Nach ERLENMEYER und BUNTE dargestellt (vergl. Seite 223) und durch dauernde Behandlung mit Schwefelsäure von Spuren Alkohol und Ätherdampf freit.

[2] Aus Allyljodid und Zink (siehe Seite 225).

[3] Aus Isobutyljodid nach Seite 225 erhalten.

[4] Aus Trimethylenbromid und Zn nach Seite 225 dargestellt und durch hwefelsäure und verd. $KMnO_4$-Lösung gereinigt.

[5] Hierbei entsteht Aldehyd, was im Hinblick auf die Mitteilung BERTHErs, *Compt. rend.* 118, 334, dafs C_2H_4 durch CrO_3-Lösung bei 120° in Aldehyd wandelt wird, bemerkenswert erscheint. Ein eingehenderes Studium der Retion ist noch im Gange.

[6] Gegen C_2H_4 und andere Olefine auffällig beständig. Selbst bei langer rührung (3 Monate) tritt keine Reduktion ein.

[7] Eine verdünnte $KMnO_4$-Lösung verwandelt nach WAGNER (*Ber.* XXI, 30) Olefine in der Kälte in Glykole. Darstellungsmethode für letztere, aber in geeignetes Reagenz für die Kohlenwasserstoffe.

[8] Nach CHAPMANN und THORPE (*Watts Dict.* 1. Suppl.-Bd., 602) wird CrO_3-schung durch C_2H_4 reduziert. Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, demselben Ergebnis zu kommen. Die Farbe der Lösung wird nicht verdert, CO_2 nicht gebildet. Auch trat mit 10%iger CrO_3-Lösung im Eudioter trotz langer Berührung keine Kontraktion ein. Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, d bei 100° und unter Durchleiten, wurden ähnliche Resultate erhalten.

[9] Bromdampf und C_2H_4 verbinden sich bekanntlich zu einer die charakistischen Olefinreaktionen zeigenden öligen Flüssigkeit. Nach WINKLER *itschr. anal. Chem.* 1889, 269) ist die Absorption unvollständig und die Konktion nicht der angewendeten Gasmenge entsprechend. Nach eigenen Verchen gab aus Alkohol und $C_2H_4Br_2$ mittels Zinks bereitetes C_2H_4 nach längerer rührung mit Bromwasser im Sonnenlicht einen beträchtlichen Rest, der beim rbrennen mit CuO CO_2 und H_2O ergab. Ebenso verhält sich Propylen.

[10] Nach BERTHELOT verwandelt H_2O_2 C_2H_4 in Glykol. Diese Umsetzung mmt dem Anschein nach für gasanalytische Zwecke nicht in Betracht.

[11] Nach PUCHOT aus Isobutylalkohol dargestelltes Isobutylen ergab mit moniakalischer Silberlösung einen weifsen Niederschlag.

[12] DARVIDOWA, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1888, 442 R.

gegen Oxydationsmittel auszeichnen. Nur bei Anwendung festen Kaliumpermanganats und konz. H_2SO_4 entsteht sofort CO_2. Statt Oxydationswirkung tritt bisweilen (z. B. bei Anwendung von verdünnter Permanganatlösung) Glykolbildung ein. Die nicht von CO_2-Bildung begleitete Reduktion einer $PdCl_2$-Lösung ist für Olefine, besonders für das am häufigsten in Gasgemischen vorkommende Äthylen charakteristisch.

Propylen, das sich im allgemeinen wie Äthylen verhält, scheint gegen $AuCl_3$ und K_2RuO_4 weniger beständig zu sein.

Isobutylen verhält sich wie Äthylen und Propylen, unterscheidet sich jedoch von diesen durch sein Verhalten gegen $HgNO_3$, CeO_2 in H_2SO_4 und J in KJ.

Trimethylen ist ausgesprochen beständiger, als die drei übrigen geprüften Körper: OsO_4, $KMnO_4$ und $AuCl_3$, die durch dieselben reduziert werden, sind zu seiner Erkennung zu brauchen.

Acetylen[1] und Allylen.[2]

1. Reaktionen in Lösung.

Reagenz	Acetylen (Reaktionen)	Allylen (Reaktionen)
1) $PdCl_2$	Rötlichbraune Fällung, keine Reduktion. Sehr empfindl.	Dunkelbraune, ähnliche Fällung, die unzersetzt aufbewahrt werden kann
2) $PtCl_4$	0 in der Kälte und bei 100°	0
3) $AuCl_3$	Sofortige Redukt. zu schwarzem oder schwarzblau gefärbt. Gold, das sich scharf von dem gewöhnlich rotbraun gefärbten unterscheidet. Dies hängt vermutlich mit der Art der Fällung zusammen	Langsame Reduktion zu sehr dunkelgefärbter Fällung

[1] Darstellung siehe Seite 225. Die von BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] X, 365) vorgeschlagene Methode, das Gas durch Durchschlagen eines Bunsenbrenners zu gewinnen, giebt bei Anwendung von Naturgas keine guten Resultate.

[2] Aus Propylenbromid und alkohol. KOH, Kochen mit letzterer, Absorption in ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung und Zersetzen des ausgewaschenen gelben Niederschlages mittels HCl.

...genz	Acetylen	Allylen
	Reaktionen	
...+KOH	In der Kälte 0. Bei 100° Spuren von Reaktionen	—
...$)_3$	Sehr empfindliche weifse Fällung	Eine 10%ige Lösung koaguliert zu einer festen weifsen in NH_3 löslichen Masse. Sehr empfindlich
...$)_3+NH_3$	Weifse, sehr gelatinöse Fällung. Eine 10%ige Lösung wird fest wie Stärke	0
	In der Kälte 0. Nach 1 Woche oder beim Kochen Reduktion	0 in der Kälte. Beim Kochen Ausscheid. von Jr
...O_4	Sehr geringe Reduktion	Langsame Redukt. zu Metall
... in H_2SO_4	Langsam entfärbt	0
...O_4[3]	Sofort braun	Sofort braun
...$O_4+H_2SO_4$	„ gebleicht	„ gebleicht
... $KMnO_4$ ...onz. H_2SO_4	„ CO_2	„ CO_2
...$_2O_7$ H_2SO_4	In der Kälte und bei 100° keine Veränderung	0
	Sofort schwarzes Metall	Reduktion zu Metall
...$)_4$ und ...SO_4+NH_3	0	—
...l_6	In 24 Stunden und in der Kälte deutliche Reaktion zu $FeCl_2$	Deutl. Bildung von $FeCl_2$
...$Br)_2$ $Ca(OH)_2$	Langsame Bildung von CO_2	Deutl. Bildung von CO_2
...$+Ca(OH)_2$	0	0
...+KOH	0	0
...$_2Cy_{12}$	0	0
... KJ	0	0
...O_3	Weifse Fällung	Weifse Fällung
...$_2+NH_3$	Tiefroter Niederschlag[1] von Acetylenkupfer	Kanariengelber, an der Luft gelbgrün werdender Niederschlag, der mit Säuren Allylen giebt

...n HCl leicht löslich; giebt beim Kochen C_2H_2. An der Luft dunkel

Reagens	Acetylen (Reaktionen)	Allylen (Reaktionen)
25) $CrSO_4$	Soll nach ROSCOE-SCHORLEMMER, II, 2, 160, C_2H_2 absorbieren	—
26) $HgCl_2$	Dichte, weifse Fällung. Sehr empfindlich	Dichte, weifse Fällung. Sehr empfindlich

2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

Acetylen reduziert bei 90° J_2O_5 unter Bildung von J und CO. Abgesehen von den früher mitgeteilten Versuchen über das Verhalten gegen fein verteilte Metalle bei Gegenwart von Luft, wurden hier keine weiteren Versuche unternommen.

Ergebnisse.

Das gewöhnlich als Absorptionsmittel für Acetylen benutzte ammoniakalische Kupferchlorür ist zwar empfindlich, wirkt aber langsam und unvollständig: Es geht z. B. bei Anwendung einer ganzen Reihe von WOULFFschen Absorptionsflaschen trotz Bildung des roten Niederschlages bei Eintritt einer jeden einzelnen Gasblase, doch noch unzersetztes Gas durch den Apparat. Silbernitrat ist am empfindlichsten und empfiehlt sich, da keine Oxydation der Verbindung eintritt, zur Prüfung auf C_2H_2 bei Gegenwart von O oder Luft, während die Kupferfällung infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit in der dunkel gefärbten Lösung weniger leicht wahrgenommen werden kann. $KMnO_4$ in konz. H_2SO_4, $Ca(OBr)_2 + Ca(OH)_2$, OsO_4 sind die einzigen sofort oxydierend wirkenden Körper. Überraschend ist die Indifferenz gegen J in KJ im Vergleich mit dem Verhalten des Isobutylens gegen dieses Reagenz (siehe S. 238).

---

braunschwarz und dann in Säuren unlöslich werdend. Man schliefse daher bei der Darstellung aus Acetylenkupfer und HCl die Luft aus. (KEISER, *Am. Chem. Journ.* 1892, 285).

Nach BERTHELOT $\begin{matrix}Cu\\|\\Cu\end{matrix}\!>\!C{=}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}O{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}C\!<\!\begin{matrix}Cu\\|\\Cu\end{matrix}$ (*Bull. soc. Chim.* [2] V, 191), nach KEISER $Cu_2C_2(Ag_2C_2)$.

[2] Nach WAGNER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1888, 3343) werden die höheren Acetylene ebenso wie Olefine durch neutr. $KMnO_4$ in Hydroxylverbindungen verwandelt.

.hrend $AuCl_3$ sofort reduziert wird, ist $PtCl_4$ gegen C_2H_2 ırwarten beständig.

.ylen bietet in Bezug auf Intensität der Wirkung dem Acegenüber keinen Unterschied dar. Der Farbenunterschied der mverbindungen beider ist nicht erheblich, wohl aber der-er Kupferverbindungen. Ammoniakalische Silberlösung giebt llung mit Acetylen, nicht mit Allylen. Die starken Oxynittel wirken wie auf Acetylen ein. Ammoniakalische Kupferıbsorbiert auch hier, selbst bei langem Schütteln, unvoll-

: verschiedenen Reihen der fetten Kohlenwasserstoffe sind allgemeinen schwierig tiefer eingreifend zu oxydieren und ı einigen Fällen Hydroxylverbindungen, höchst selten Kohlen- Dies gilt auch vom Benzin, welches durch $KMnO_4$ in $H_2C_2O_4$ CO_2 verwandelt wird.[1]

Kohlenoxyd.

eagenz	Reaktion
ı	Schnelle Reduktion unter Bildung von CO_2. Sehr empfindlich in stark sauren, wie in wässerigen Lösungen des trockenen Salzes. Bester Nachweis und Grundlage der bekannten quantitativen Bestimmungsmethode. Beim Erwärmen auf 100° lassen sich noch minimale Mengen CO in Luft nachweisen. Oft entsteht auf der Glaswandung ein dünner glänzender oder dunkelbrauner Überzug. — Die entstehende CO_2 ist durch Kalkwasser nachzuweisen, da auch Olefine reduzieren (Unterschied von Olefinen). Luft wird langsam durch $PdCl_2$ dann in Kalkwasser geleitet. Vergl. WINKLER (*Zeitschr. anal. Chem.* 1889, 269.) Über einen geeigneten Apparat zur quantitativen Bestimmung: ELLEN RICHARDS (*Amer. Chem. Journ.* 7, 143.)
	Ebenfalls äußerst wertvolles Reagenz, welches in der Kälte und bei 100° CO_2 giebt. Hierbei entsteht kein Metall, sondern unter Dunkelfärbung eine niedere Cl-Verbindung. Bei längerer Berührung (Tage oder Wochen) fällt das Metall mitunter unvollständig aus. Die Bildung der von PULLINGER (*Jour. Chem. Soc.* (1891), 598) beschriebenen Verbindung von CO und $PtCl_4$ ist für die Gasanalyse nicht zu benutzen.

[1] ERNTHSEN, Seite 326.

Reagenz	Reaktion
3) $AuCl_3$	Ebenso energisch wie $PdCl_2$. Es bildet sich unter CO_2-Entwickelung, bei 0 und 100° braunes Metall
4) $AuCl_3$+KOH im Überschufs	Sehr empfindlich; sofortige Reduktion (Reaktion 1. Kl.)
5) $AgNO_3$	0
6) $AgNO_3+NH_3$	Langsame Reduktion zu schwarzem, pulverigem Metall. Im Filtrat befindet sich, nach GRIESS nachweisbar, N_2O_3 (BERTHELOT, *Compt. rend.* **112**, 597)
7) $JrCl_4$	Langsame Reduktion zu Metall
8) Rh_2Cl_6	0 in der Kälte. Bei 100° langsam reduziert (Reaktion 3. Klasse)
9) K_2RuO_4	Schnelle Reduktion zu schwarzem Metallpulver
10) $CeO_2+H_2SO_4$	0 in der Kälte und bei 100°
11) $KMnO_4$	In neutraler, alkalischer und saurer Lösung leicht reduziert
12) CrO_3	Keine sichtbare Farbenveränderung, aber Bildung von Spuren von CO_2 (Reaktion 3. Klasse). Nach LUDWIG (*Lieb. Ann.* **162**, 47) soll sogar so vollständige Oxydation eintreten, dafs sich darauf eine Bestimmungsmethode gründen läfst
13) OsO_4	Schnelle Reduktion

H_2O_2, $K_6Fe_2Cy_{12}$, $Ca(OBr)_2+Ca(OH)_2$ wirken nicht ein, rauch. HNO_3 giebt CO_2.

2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

CO zersetzt krystallisierte J_2O_5 bei 90° unter Bildung von J und CO_2.[1] Bei derselben Temperatur wirken höhere Olefine und auch Acetylen, Benzol und Alkoholdämpfe in gleicher Weise ein. Will man also nach dem von DE LA HARPE gemachten Vorschlage sich dieser Reaktion zur Prüfung von Luft auf einen etwaigen CO-Gehalt bedienen, so müssen die letzteren vorher entfernt sein.

KJO_3 wird bei 593° noch nicht reduziert.

Verhalten von Metallen gegen Kohlenoxyd.

Einige Metalle bewirken einen Zerfall im Sinne der Gleichung $2CO = CO_2 + C$, so z. B. Nickel bei 350°, und zwar zersetzt hierbei

[1] DE LA HARPE, *Zeitschr. anal. Chem.* 1889, 391.

nge Menge von Metall ein beträchtliches Gasvolum. Auch bei 227° ebenso wirken.

ıdium verhält sich nach eigenen Versuchen folgendermaſsen: ıdiumasbest in einem Porzellanrohr nach Verdrängung der der Kälte in einem langsamen CO-Strom erhitzt wurde, sich bereits unterhalb Rotglut beträchtliche Mengen CO_2.

Verhalten einiger Oxyde gegen Kohlenoxyd.

noxyd soll nach BELL[2] bei 240°, nach HOWE[3] bei 141° durch :iert werden. Jedenfalls wirken CH_4 und C_2H_6 erst bei viel Temperatur darauf ein.

onkalk giebt bei 200—220° mit CO unter Absorption des yds Natriumformiat. Nach MERZ und WEITH[4] befördert Feuch- e Reaktion. Bei höherer Temperatur tritt dieselbe nicht 300° wird H frei. Die Ameisensäure kann durch Ausziehen tionsproduktes mit Wasser, Destillation mit Weinsäure und les Destillates auf Reduzierbarkeit ammoniakalischer Silber- ıchgewiesen werden. Das hierbei angewendete NaOH darf ine reduzierenden Substanzen enthalten.

serdampf oxydiert nach NAUMANN und PISTOR[5] CO bei CO_2.

rkung von CO auf CH_4 bei hohen Temperaturen.

enge von CO und CH_4 sollen beim Durchleiten durch ein Porzellanrohr nach ODLING[6] im Sinne der Gleichung $=H_2O+C_2H_2$ Acetylen geben. Als ein Gemenge von CO ırgas von Murrysville, Pa.) (mit 95.40 CH_4, 0.20 CO_2 und ıch vollständiger Entfernung der CO_2 durch eine im Koks- s zum Erweichen erhitzte, mit Knochenkohle gefüllte Por- re geleitet wurde, gab das austretende Gas nach dem mit Kalkwasser weder mit ammoniakalischer Kupferchlorür- ıch mit Brom eine Reaktion. Es war also keine derartige iche Zersetzung eingetreten.

Unterscheidung von CO und Olefinen eignen sich be-

ıD und QUINKE, *Chem. N.* 1890, 749.

L, *Chem. Erscheinungen beim Eisenschmelzen*, Seite 80, 81.

ı. *a. Min. Journ.*, 50, 426.

. *deutsch. chem. Ges.* 1880, 718.

. *deutsch. chem. Ges.* 1885, 2894.

TTS *Dict.* I, 1111.

1) $PdCl_2$. Nur CO wird in CO_2, Äthylen in Aldehyd verwandelt. In beiden Fällen tritt Reduktion ein.

2) $AgNO_3 + NH_3$ wird nur durch CO, nicht durch Olefine (bis C_4) zu Metall und Nitrit reduziert.

3) $PtCl_4$ giebt mit CO langsam CO_2, unter teilweiser Zersetzung des Salzes, mit Äthylen keine Veränderung.

4) Rh_2Cl_6 durch CO, nicht durch C_2H_4, langsam reduziert.

Isobutylen entfärbt CeO_2 in H_2SO_4 und J in JK; Trimethylen kann als gesättigter Kohlenwasserstoff nicht gut mit den ihm isomeren Olefinen zusammen vorkommen. Zu unterscheiden ist es von diesen durch seine Beständigkeit gegen neutr. $KMnO_4$ und OsO_4; überhaupt wirkt es stets unvollständiger und träger als diese auf Oxydationsmittel ein.

Schwefelverbindungen.

Kohlenoxysulfid.[1]

Reagenz	Reaktion
1) $PdCl_2$	Sofort braunschwarze, flockige Fällung. Bei der Anwendung der geschilderten Darstellungsmethode ist leicht CO zugegen, die dann schwarze Fällung bewirkt
2) $PtCl_4$	Schwarze Fällung
3) $AuCl_3$	Sofort dunkel olivbraune Fällung
4) $CuSO_4$	Sehr langsam schwarze Fällung
5) $CuSO_4 + NH_3$	Sofort schwarze Fällung

[1] Nach Klason (*Ber.* 1887, 55 R., *Journ. pract. Chem.* **36**, **64**) durch allmählichen Zusatz von 50 ccm einer gesättigten KCyS-Lösung zu einer kalten Mischung von 290 ccm H_2SO_4 und 400 ccm H_2O, Erwärmen auf 30° und Behandeln des erhaltenen Gases mit 20% KOH, 25% Alkohol, Anilinlösung und Eisstücken dargestellt. — Auch nach Gautier aus Al_2O_3, und CS_2 bei hoher Temperatur zu erhalten. Zersetzt sich mit H_2O in CO_2 und H_2S, mit NaOH zu Na_2S und Na_2CO_3, ist daher über Hg in trockenem Zustande aufzubewahren. — Zur Prüfung des Verhaltens gegen Reagentien mufs der H_2S entfernt werden. Fresenius empfiehlt hierfür (*Quant. Anal.* VI. Aufl.) mit $CuSO_4$ imprägnierten und getrockneten Bimsstein, nach eigenen Erfahrungen ist auf Watte mittels eines Pistills aufgeriebenes Quecksilberoxyd, das sich in einem Glasrohr befindet, hierfür besonders geeignet.

Reagenz	Reaktion
O_3	Schwarzbraune Fällung[1]
$O_3 + NH_3$	Sofort schwarzbraune Fällung
$_2$	Langsame und unvollständige Fällung
$_2 + NH_3$	Sofort unter vollständiger Zersetzung des Gases gelbe Fällung
$_3$	Sehr langsam gelbe Fällung
$O_4 + HCl$	Sofort unter Bildung von H_2SO_4 (nicht S) entfärbt
$H_3 . CO_2)_2$	Schwarz
in H_2O	Sofort H_2SO_4: kein S
O_6	Milchig weiſs, allmählich schwarz
$H)_2$ in H_2O	Langsam schwarz
l_6	Deutliche aber unvollständige Bildung von $FeCl_2$
$_2Cy_2$	Spuren von K_4FeCy_6
	Schnelle Reduktion
O_4	Sofort schwarz
in H_2SO_4	Sofort gebleicht

O, PbO, gef. $CuCO_3$, bas. $PbCO_3$ bleiben trocken im Glas- t COS eingeschlossen selbst nach Monaten unverändert und zur Absorption des H_2S verwendet werden. Trockenes Silber- ird nicht, feuchtes sofort geschwärzt.

olge seiner leichten Zersetzbarkeit durch H_2O giebt COS im nen dieselben Reaktionen wie H_2S, die gewöhnlich zum s des letzteren angewendeten Reagentien können zur Unter- ıg beider Gase nicht benutzt werden.[2] Auf ammoniakalische ösung, $AgNO_3$ und $PdCl_2$ wirkt COS etwas schneller als H_2S ırbei wird im Gegensatz zu dem Verhalten des letzteren

---

esteht aus mit Ag verunreinigtem Ag_2S

	berechnet	gefunden	
Ag_2	87.06	91.15	90.95
S	12.94	8.70	8.75
	100	99.85	99.70

leiche Volumina beider Gase geben dieselbe Menge Ag_2S, CdS, CuS: ı also neben H_2S in der Analyse, nach dem für H_2S gewöhnlich ein- nem Gange, nicht erkannt werden.

kein S ausgeschieden. Nach Überleiten des Gasgemenges über gelbes Quecksilberoxyd zeigt ein gelber Niederschlag in ammoniakalischer $CdCl_2$-Lösung die Gegenwart von COS an.

Methylhydrosulfid und Methylsulfid.[1]

Reaktionen von	mit CH_3SH	mit $(CH_3)_2S$
1) $PdCl_2$	In verdünnter oder konzentrierter Lösung zimmtfarbener, flockiger, in HCl, HNO_3, H_2SO_4 unlöslicher Niederschlag, der durch NaOH, NH_3 und Königswasser bei 100° kaum angegriffen wird. Sehr empfindlich.	In starker Verdünnung keine Veränderung. Eine 2%ige Lösung giebt eine orangerote, pulverige Fällung, die sich beim Kochen löst und beim Abkühlen in schönen roten, anscheinend monoklinen Krystallen, die dem Selenit sehr ähneln, wieder ausscheidet
2) $PtCl_4$	Gelbbraune flockige Fällung in verdünnter und konzentrierter Lösung. Verhalten gegen Lösungsmittel wie die Pd-Fällung.	Heller gelb, weniger als die Pd-Verbindung. Beim Erhitzen weniger löslich, aber doch krystallinisch werdend
3) $HgCl_2$	Sehr empfindlich. Weifse, flockige Fällung, die sich an der Luft und am Licht leicht schwärzt.	Sehr empfindlich. Weifse Fällung, die aus mikroskopischen, wahrscheinlich monoklinen, durchsichtig. Krystallen besteht
4) $AuCl_3$	Lichtgelbe, sehr voluminöse Fällung.	Gelber Niederschlag
	Beide werden bei andauerndem Einleiten des Gases erst weifs und gehen dann wieder in Lösung.	

1) Darstellungsmethoden:

A. Durch Erhitzen von CH_3Cl(CH_3Br oder CH_3J) mit alkohol. KSH, welches sich in einem knieförmigen Rohr mit nach oben gerichteten Schenkeln befindet und während des Durchleitens des CH_3Cl über kleiner Flamme erhitzt wurde. Das austretende Gas wird in beschriebener Weise durch HgO von H_2S befreit und durch Eisstücke geleitet. Es enthält stets viel CH_3Cl (CH_3Br, CH_3J). CH_3Cl wirkt, da es als Gas eingeleitet werden kann, noch am besten; das flüssige CH_3J verursacht beim Zusetzen heftige Einwirkung. In beiden Fällen macht das sich ausscheidende schwerlösliche KCl und KJ die Arbeit sehr unangenehm.

Reaktionen von	mit CH_3SH	mit $(CH_3)_2S$
5) Neutral. und ammoniakal. $CuSO_4$	Strohgelbe, in NH_3 unlösliche, schnell dunkelwerdende Fällung. Giebt mit HCl : Cu_2Cl_2	und $CuCl_2$: 0
6) Cu_2Cl_2	Weifse, flockige Fällung: Verhält sich wie 5, ist nur beständiger.	Weifse, krystallinische, in HCl lösliche Fällung, die auf Zusatz von NH_3 wieder erscheint. Wird an der Luft braun
7) $AgNO_3$	Gelber, sich schnell färbender, in NH_3 löslicher Niederschlag.	Es tritt Bräunung, aber keine oder nur sehr geringe Fällung ein
8) $AgNO_3 + NH_3$	Wie 7.	0
9) $CdCl_2$	—	0
) $CdCl_2 + NH_3$	Weifse, flockige, im Überschufs des Reagenzes und in H_2O etwas lösliche, an der Luft in CdS übergehende Masse.	Schwache, im Reagenz und in H_2O etwas lösliche Fällung
) $AsCl_3 + HCl$	Milchige Trübung, die sich langsam als schweres Öl absetzt.	0

B. Nach der schönen Methode von Klason (*Ber.* 1887, 3407) aus methylhwefelsaurem Natron und KSH($Na . CH_3SO_4 + KHS = KNaSO_4 + CH_3 . HS$) rch Erwärmen der wässerigen Lösung dargestellt: 800 g KOH werden mit H_2Sl sättigt und aus 500 ccm $HCH_2.OH$ bereitetes methylschwefelsaures Natron in einen Anteilen zugesetzt; das bei gelindem Erwärmen entweichende Gemenge von H_3SH und $(CH_3)_2S$ passiert zunächst eine leere Flasche und wird sodann in kühlte NaOH geleitet: CH_3SH wird unter Bildung des Na-Salzes vollständig sorbiert, $(CH_3)_2S$ schwimmt als Öl auf der Flüssigkeit und kann durch Erirmen ausgetrieben und in Dampfform zu den Reaktionen benutzt werden. e zum Zurückhalten des H_2S mit Bleiacetat versetzte Lösung giebt, mit verd. SO_4 zersetzt, CH_3SH. — Eine weitere von Klason vorgeschlagene Reinigung t für den vorliegenden Zweck überflüssig.

Methylhydrosulfid bildet über 6° ein Gas, welches so hartnäckig allen Gefsen u. s. w. mit entsetzlichem Geruch anhaftet, dafs man nur im Freien mit arbeiten kann. In H_2O ist es unverändert in geringem Mafse löslich d bildet mit Metalloxyden die wahren Mercaptane, auch mit Chloriden entehen, an der Luft in Alkohol und Sulfid zerfallende Verbindungen.

C. Auch aus CH_3Cl und K_2S läfst sich $(CH_3)_2S$ gewinnen: Farblose

von	Reaktionen mit CH_3SH	mit $(CH_3)_2S$
12) $ZnSO_4 + NaOH$	0	—
13) 6 % $KMnO_4$ + HCl	Schnell entfärbt unter starker Erhitzung	Schnell entfärbt
	H_2SO_4 wird nicht gebildet	
14) $Pb(CH_3,CO_2)_2$	Strohgelbe, in Säuren und Alkalien unlösl., schnell schwarzwerdende Fällung	0
15) $K_2Cr_2O_7 + HCl$	Grüne Lösung	Sehr geringe Reduktion
	0 : H_2SO_4	
16) Br in H_2O	Schnell entfärbt	Schnell entfärbt. Beim Verdunsten krystallisie[rter] Rückstand
	0 : H_2SO_4	
17) $HgNO_3$	Grauschwarze Fällung	Sehr dichte, grauschw[arze] Fällung
18) BiN_3O_9	Wird langsam schwarz	—
19) $Ni(OH)_2$ in H_2O	„ „ „	0
20) $Fe_2(OH)_6$ in H_2O	0	0
21) HgO in H_2O	Langsam erst grau, dann schwarz	0
22) Fe_2Cl_6	Schnelle Reduktion, ohne S und H_2SO_4	Deutliche, aber unvollständige Reduktion
23) $K_6Fe_2Cy_{12}$	Giebt Ferrosalz	Giebt sehr langsam Ferr[osalz]
24) OsO_4	Schwarze Fällung	
25) K_2RuO_4	Sehr langsame und unvollständige Reduktion	
26) H_2O_2	Keine H_2SO_4	
27) $CeO_2 + H_2SO_4$	Schnell entfärbt .	

Flüssigkeit, die bei 37° siedet. Giebt mit $HgCl_2 : (CH_3)_2S, HgCl_2$, mit P[t] gelbes $PtCl_4((CH_3)_2S)_2$, das sich beim Stehenlassen oder Erwärmen in ein krys[talli]siertes Isomeres verwandelt (siehe ENEBUSKA, *Journ. pr. Chem.* [2] **38**, Br giebt $(CH_3)_2S$, Br_2, $O:(CH_3)_2SO$ und $(CH_3)_2SO_2$, überhaupt scheint Oxydation zu H_2SO_4 in Lösung ausgeschlossen (siehe RICHTER).

von	Reaktionen mit CH_3SH	mit $(CH_3)_2S$
) $JrCl_4$	—	Gelbe, der des $PtCl_4$ ähnliche Fällung
) Gef. $CuCO_3$	Schnell in gelbes Pulver verwandelt	Bleiben, in H_2O suspendiert, unverändert
) PbO	Schnell in gelbes Pulver verwandelt	Bleiben, in H_2O suspendiert, unverändert
) Bleiweifs	Schnell in gelbes Pulver verwandelt	Bleiben, in H_2O suspendiert, unverändert
) $PbCrO_4$	—	Bleiben, in H_2O suspendiert, unverändert
) Silberblech	Trocken oder in H_2O unverändert. Nach 3 Mon. Spur von Dunkelfärbung	Unverändert

Methylhydrosulfid unterscheidet sich durch seine zahlreichen ›aktionen von allen übrigen Gasen. Seine Metallverbindungen sind ; ebenso beständig, wie diejenigen des H_2S. Im Gegensatz zu m Verhalten dieses wird es selbst durch starke Oxydationsmittel :ht in H_2SO_4, sondern z. B. in Sulfonsäure, $CH_3SH + O_3 = CH_3SO_3H$, ergeführt. Sogar beim langsamen Überleiten über ein in einer rbrennungsröhre schmelzendes Gemisch von Na_2CO_3 und $K_2Cr_2O_7$ ›r Na_2CO_3 und KNO_3 entstand kein Sulfat, sondern entwich noch zersetztes Gas.

Will man H_2S von CH_3SH trennen, so kann zur Absorption ; ersteren ebenfalls das auf CH_3SH sehr langsam einwirkende HgO :wendet werden. Aus der HgO-Verbindung des CH_3SH wird dieses ;ar, was besonders zu betonen ist, allmählich durch H_2S unter hwarzfärbung des Körpers frei gemacht (auch die gelbe Blei- und ber- und die weifse Cadmiumverbindung verhält sich ähnlich). ft befördert besonders bei Gegenwart von NH_3 die Verwandlung in hwefelmetalle.

Die wässerige Lösung von CH_3SH giebt bei Abwesenheit von kalien und Säuren leicht mit Oxyden, Hydroxyden oder Karboten der Metalle beständigere Verbindungen.

Die Reaktionen mit $AuCl_3$ und $AsCl_3$ sind besonders zur Unterıeidung des Gases von H_2S wichtig (siehe Tabelle).

Mercaptan giebt Metallverbindungen, die löslicher als diejenigen s $(CH_3)_2S$ sind (eine unlösliche Metallverbindung des letzteren ırde überhaupt nicht aufgefunden). Gegen $AuCl_3$ verhält sich Merptan dem $(CH_3)_2S$ ähnlich. Auch hier entsteht keine H_2SO_4.

Kohlenoxysulfid läfst sich durch seine leichte Oxydierbarkeit leicht von beiden Gasen unterscheiden; H_2S kann von COS, wie gesagt, leicht durch gelbes HgO getrennt werden.

Zur Erkennung kleiner Mengen von $(CH_3)_2S$ kann folgender, allerdings noch nicht vollkommen genügender Weg eingeschlagen werden: Nach Durchleiten des Gases durch eine verdünnte, fast auf 100° erhitzte $PdCl_2$-Lösung erhält man beim Verdunsten derselben monokline, charakteristische Krystalle. Tritt beim Einleiten die zimmtfarbene Verbindung von CH_3SH auf, so erhitzt man zum Kochen, filtriert von derselben ab und prüft das Filtrat in der angegebenen Weise durch Verdunsten (siehe Tabelle).

Sind H_2S und CH_3SH zugegen, so können sie durch NaOH entfernt werden, wobei man durch Erwärmen die gleichzeitige Kondensation von $(CH_3)_2S$ verhindert. Benutzt man hierbei eine alkalische Bleilösung, so erhält man beim Ansäuern derselben PbS.[1] Schliefslich kann CH_3SH sofort am Geruch erkannt werden.

Stickstoff.

Stickstoff ist zwar leicht durch Behandlung von Luft mittels Pyrogallol zu gewinnen, enthält jedoch nach TACKE[2] stets CO.[3] $FeSO_4$ mit überschüssiger, alkalischer Citratlösung versetzt absorbiert den Sauerstoff zu langsam, besser wirkt nach eigener Erfahrung mit dicker Kalkmilch versetzte $FeCl_2$-Lösung, weil sich hier beim Umschwenken des Gefäfses das $Fe(OH)_2$ mit grofser Oberfläche an den Gefäfswandungen verteilt.

Zu den folgenden Versuchen wurde Luft mit Pyrogallol geschüttelt und das restierende Gas durch eine zum Teil mit Cu (aus CuO und H), zum Teil mit CuO gefüllte Verbrennungsröhre geleitet.[4]

Stickstoffverbindungen entstehen in der Regel indirekt und sind für additive Reaktionen selten. Höchst interessant ist das von MERZ[5] beschriebene direkte Verbindungsvermögen von auf Rotglut er-

---

[1] Siehe KLASON, a. a. O.

[2] *Arch. f. d. ges. Phys.* 38, 401.

[3] Aus Pyrogallol und Alkali in den verschiedensten Verhältnissen bereiteter N enthält stets, wie durch sein Verhalten gegen $PdCl_2$ nachzuweisen war, geringe Mengen von CO.

[4] Das hierzu dienende Cu mufs nach LEDUC (*Compt. rend.* 113, 71) aus CuO und H bei möglichst niederer Temperatur bereitet sein, da anderenfalls Kupferhydrid entsteht, welches den N verunreinigt. Arbeitet man mit der angegebenen Mischung, so wird dies vermieden.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1891, 3942.

ztem Magnesium mit Stickstoff zu einem Nitrid, das sich mit H_2O $Mg(OH)_2$ und NH_3 zersetzt, an trockener Luft aber beständig ist. ese Reaktion hätte für die Gasanalyse nur dann Interesse, wenn sie rch andere schwierig zu entfernende Gase nicht beeinträchtigt rde. Schwefel und Sauerstoffverbindungen würden natürlich durch ıgnesium zersetzt werden.

Als dasselbe mit Naturgas von ALLEGHENY (Okt. 1892) eine lbe Stunde zur Rotglut erhitzt wurde, bildete sich beim Liegen der Luft durch Geruch und Reaktionen nachweisbares NH_3.[1]

Sauerstoff.

Durch die Farbenveränderung von $K_2FeFeCy_6$, $Mn(OH)_2$, alkalischer Pyrogallollösung, mittels Zinkstaub reduzierter Indigoung können Spuren von Sauerstoff in Gasgemischen leicht erınt werden. Pyrogallol ist am empfindlichsten!

Das gleichfalls sehr empfindliche, sich infolge von Mn_2O_3-Bilıg braunfärbende $Mn(OH)_2$ kann folgendermaſsen verwendet werı[2]: Das Gasgemenge wird durch zwei hintereinandergeschaltete ULFFsche Flaschen geleitet, deren erstere mit NaOH, deren zweite $MnCl_2$ gefüllt ist. Nach dem Austreiben der Luft drückt man Ableitungsrohr der ersten Flasche nieder und dadurch die ronlauge zum $MnCl_2$, worauf sich bei Anwesenheit von O der ſse Niederschlag braun färbt. Fügt man nun durch einen auf zweiten Flasche angebrachten Tropftrichter Kaliumjodidlösung Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich Jod aus, welches eventuell ch Thiosulfat titriert werden kann und minimale Quantitäten O ennen läſst.

Die Methode ist bei Anwesenheit von Paraffinen, Olefinen, Aceın, Allylen, Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoffdämpfen anwend-, H_2S und COS sind vorher aus einem Gemenge mittels ammokalischer Cadmiumchloridlösung zu entfernen, NH_3 dann durch SO_4 zurückzuhalten.

Bei kleinen Mengen arbeitet man mit dem Eudiometer, doch dann das Absorptionsvermögen der Lösungen für Sauerstoff rend.

Nach v. D. PFORDTENS Vorschlag können mittels $CrCl_2$ und

[1] N verbindet sich auch mit Li und K direkt. OUVRARD stellte (*Ber. tsch. chem. Ges.* 1892, 104, R.) ein Lithiumnitrid mit 50.78% N her.

[2] Modifikation der WINKLERschen Methode für die Bestimmung gelösten erstoffes in H_2O (*Zeitschr. angew. Chem.* 1891, 105).

$CH_3.CO_2Na$ minimale Mengen von Sauerstoff durch Absorption bestimmt werden. Auch zur Erkennung eignet sich der Farbenübergang in Grün.[1]

Rauchende Schwefelsäure soll nach B. LEAN[2] Sauerstoff lösen. Über die Auffindung grofser Mengen Sauerstoff braucht hier nichts erwähnt zu werden.

Die erhaltenen Resultate sind so vielseitige, dafs wohl der Ausspruch berechtigt ist, dafs bisher das qualitative Verhalten von Gasen nicht in genügender Weise untersucht worden ist. Die Mehrzahl der bisher erschienenen Arbeiten beschäftigt sich nur gelegentlich mit Reaktionen, die zur Entdeckung einzelner Gase oder Gruppen von Gasen führen können.

Sind auch nach Möglichkeit bei vorstehender Mitteilung alle Litteraturangaben berücksichtigt worden, so ist doch vielleicht eine oder die andere übersehen worden.

Den Herren R. B. CARNAHAM, GUSTAV MILLER und HENRY PHILLIPS, besonders aber Herrn HENRY WEED danke ich verbindlichst für ihre mir bei den mitgeteilten Versuchen gewährte Unterstützung.

[1] Die Lösung wird aus Cr_2Cl_6 und Zn bei Ausschlufs der Luft bereitet.
[2] *Journ. chem. Soc.* 1892, 1880.

Allegheny, Pa, Western University, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1893.

Über einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffes.

Von

H. Arctowski.[1]

Es schien mir interessant, die Einwirkung des Schwefelkohlen-:offes auf Sulfide, Oxyde und Salze zu untersuchen und zwar bei erschiedenen Wärmegraden von der gewöhnlichen Temperatur an is zu derjenigen der Dissoziation seiner Dämpfe. Im Verlauf dieser ntersuchungen wurde ich veranlafst, etwas Quecksilberchlorid mit ereinigtem Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr zu erhitzen. a der Schwefelkohlenstoff eine endothermische Verbindung und berdies nach den früheren Untersuchungen von E. Frémy[2] bei sehr hen Temperaturen der energischste Schwefelüberträger ist, so aubte ich schon bei verhältnismäfsig niederer Temperatur ein Sulfo-lorid zu erhalten, zumal da die Arbeiten von Schlagdenhauffen[3] zeigt hatten, dafs der Schwefelkohlenstoff bei ca. 200° aus einer sserigen Lösung von Quecksilberchlorid Quecksilbersulfid aus-ıeidet.

Der Versuch war erfolglos. Das Rohr wurde 9 Stunden lang f 130° erhitzt und enthielt dann noch immer vollkommen unver-dertes Chlorid — der Schwefelkohlenstoff wirkte also bei der be-tzten Temperatur auf das Quecksilbersalz nicht chemisch ein. In-essant war aber, dafs die festen Stückchen des Salzes sich in ne, sehr lange Nadeln umgewandelt hatten, welche die charak-:istische Form des sublimierten Quecksilberchlorides zeigten. Das lz ist also in Schwefelkohlenstoff löslich, in der Wärme leichter s in der Kälte, und bei der Temperatur von 130° scheint es sogar rhältnismäfsig sehr löslich zu sein.

1. Über die Löslichkeit der Salze in Schwefelkohlenstoff.

Infolge dieser Beobachtung erhitzte ich Schwefelkohlenstoff in egenwart von $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 bis zum Sieden, filtrierte nähernd gleiche Mengen dieser drei Lösungen und überliefs

[1] Nach dem Manuskripte des Verfassers ins Deutsche übertragen von Baumgärtel-München.

[2] *Compt. rend.* 35, 27.

[3] *Journ. Pharm. Chim.* [3] 29, 401.

sie der Verdunstung. Der Rückstand von $HgBr_2$ war gröfser, als der von $HgCl_2$, und HgJ_2 zeigte sich in diesem Lösungsmittel merklicher löslich. Um einige quantitative Daten zu erhalten, reinigte ich den reinen Schwefelkohlenstoff des Handels nach dem Verfahren von SIDOT,[1] dann kochte ich nach den Angaben von GAY-LUSSAC[2] das Lösungsmittel mit einem grofsen Überschufs von Salz, stellte die Flaschen, welche die Lösungen enthielten, in ein Zimmer, welches die konstante Temperatur von 8° besafs, und schüttelte sie von Zeit zu Zeit. Nach einigen Stunden wurden die gesättigten Lösungen durch Glaswolle filtriert, in Kolben von 100 ccm Inhalt eingewogen, dann unter der Glocke im Vakuum verdunstet[3] und die Kolben wieder gewogen. Man erhält in der Weise das Gewicht der gesättigten Lösung und dasjenige des gelösten Salzes, woraus sich direkt die Löslichkeit nach den Angaben von ÉTARD[4] berechnen läfst.

Die so gefundenen Zahlen sind folgende:

100 Teile der gesättigten Lösung von	1. Versuch	2. Versuch	
$HgCl_2$ enthalten bei 8°	0.031	0.029	Salz
$HgBr_2$ „ „ „	0.122	0.123	
HgJ_2 „ „ „	0.247	0.229	

Nach diesen sechs Bestimmungen erschien es mir von Interesse, eine ganze Reihe solcher Bestimmungen durchzuführen, um den Einflufs der Temperatur auf die Löslichkeit dieser Salze kennen zu lernen. Diese Untersuchungen bilden den Gegenstand meiner folgenden Mitteilung. Ich möchte indes an dieser Stelle noch bemerken, dafs die Löslichkeit der Salze in Schwefelkohlenstoff, obgleich sie in den grofsen allgemeinen Lehrbüchern[5] nicht erwähnt wird, doch nicht gänzlich unbekannt ist. So sagt DITTE:[6] „Die Salze können

---

[1] *Compt. rend.* **69**, 1303.

[2] Siehe ROUSSEAU, Propriétés générales des métaux et des sels (*Encyclop. chim.* A. III, fasc. 1, 228).

[3] Man mufs sich vor Verlusten hüten; diese Operation beginnt immer mit einem leichten Aufkochen der Flüssigkeit, was Gelegenheit zum Verspritzen giebt.

[4] ROUSSEAU, l. c. 230 und OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* (2. Aufl.) **1**, 1052.

[5] GRAHAM-OTTOS *Ausführliches Lehrbuch*; FRÉMY, *Encyclop. chim.* III.; WÜRTZ, *Dict. de chimie*; SCHÜTZENBERGER, *Traité de chimie*; etc.

[6] DITTE, *Leçons sur les métaux*. Paris 1891. I, 297.

h aufser in Wasser in Flüssigkeiten wie Alkohol, Äther, Schwefel-
ılenstoff lösen." Diese Thatsache ist auch von RETGERS[1] mit-
eilt worden.

Da es einerseits wohl bekannt ist, dafs gewisse Halogenverbin-
ıgen von Metalloiden, wie S_2Cl_2,[2] Se_2Br_2,[3] Se_2Cl_2[4] etc., sich in
, lösen (er ist ihnen analog, ebenfalls eine Verbindung zweier
talloide), und da andererseits eine Löslichkeitsbestimmung von
Γ_4 in demselben Lösungsmittel schon ausgeführt worden ist,[5] so
ien es mir interessant, zu prüfen, ob im allgemeinen die Salze
ıt in Schwefelkohlenstoff löslich wären.

Meine Versuche ergaben ein negatives Resultat.

Zuerst sei bemerkt, dafs sich Calomel bei gewöhnlicher Tem-
atur nicht merklich löst, während Quecksilberjodür in sehr ge-
ȝer Menge löslich zu sein scheint. Die Salze: KCl, KBr, KJ,
O_3, K_2SO_4, $KSbO_3$ sind absolut unlöslich; dasselbe gilt von:
CO_3, Na_3PO_4, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, $AgNO_3$, AgJ,
Cl_2, $MgSO_4$, CdJ_2, $SnCl_2$, $PbCl_2$, PbJ_2, CuJ, $ZnCl_2$, Cr_2Cl_6,
ırend Fe_2Cl_6 wohl ein wenig löslich ist und sogar dem Schwefel-
ılenstoff eine schwach gelbe Farbe verleiht; Al_2Cl_6 ist im Gegen-
bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie unlöslich. $HgNO_3$
; sich in kochendem Schwefelkohlenstoff in sehr beträchtlichen
ıgen; $Pb(NO_3)_2$, welches in der Kälte unlöslich ist, löst sich ein
ıig in der Wärme.

ł. Bemerkungen über die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes.

Die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes, wie ich sie schon seit
ıgen Monaten vornehme, geschieht ausschliefslich nach dem Ver-
ren von SIDOT.[6] Diese Methode (welche in einer einfachen
ıtillation nach gründlichem Durchschütteln mit Quecksilber be-
ıt) hat den grofsen Vorzug, dafs sie einfach ist und schnell
geführt werden kann; bei sorgfältigem Arbeiten erhält man leicht
Produkt von absoluter Reinheit. Die von E. OBACH und L.
FRIEDBURG[7] vorgeschlagenen Reinigungsmethoden scheinen mir

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, (1893), 252.
[2] GRAHAM-OTTOS *Anorg. Chemie* (5. Aufl.) 1, 601.
[3] „ „ „ „ 1, 792.
[4] „ „ „ „ 4, 1486.
[5] „ „ „ „ 2, 1275.
[6] *Compt. rend.* **69**, 1303.
[7] GRAHAM-OTTO, *Anorg. Chem.* 5. Aufl. 4, 1553.

keinen Vorteil zu bieten, die von CLOËZ[1] empfohlene noch viel weniger. Über das Verfahren von SIDOT konnte ich folgende Beobachtungen machen: Es ist vorteilhaft, nur geringe Quantitäten Flüssigkeit bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Quecksilbermengen in einer nur zur Hälfte angefüllten Flasche zu schütteln. Diese Operation mufs solange fortgesetzt werden, bis aller starkätherischer Geruch verschwunden ist. Dann dekantiert man und unterwirft die trübe Flüssigkeit einer langsamen Destillation. Das so erhaltene Produkt kann nicht längere Zeit in gröfseren Mengen, sogar über Quecksilber und vor Luft und Licht geschützt, aufbewahrt werden. Deshalb ist es vorzuziehen, das Präparat bei Bedarf stets frisch darzustellen.

3. Einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffes.

Die so erhaltene prachtvolle Flüssigkeit hat einen sehr schwachen ätherischen, keineswegs unangenehmen Geruch.

Von Interesse war es, trotz der zahlreichen Versuche in dieser Richtung, den Siedepunkt des reinen Schwefelkohlenstoffes zu kontrollieren, da die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen sehr verschieden sind. Der Versuch wurde in einem gewöhnlichen, sehr grofsen Destillierkolben ausgeführt, dessen Hals mit einem Flanellmuff umgeben war, um die Kondensation der Dämpfe zu vermeiden. Der Kolben wurde in einem Wasserbad, das eine Temperatur von ca. 50° hatte, erwärmt und die Temperatur des Dampfes mit einem BECKMANNschen Thermometer gemessen, das nach einem Normalthermometer von BAUDIN in Paris graduiert war.

Der Siedepunkt wurde bei 756 mm Barometerhöhe gleich 46.27° gefunden. Diese Zahl ist mit der von REGNAULT gefundenen identisch. Indes mufs ich bemerken, dafs diese Temperatur sich nicht bis zum Schlufs der Destillation gleichblieb — nach 20 Minuten äufserst regelmäfsigen Kochens begann die Temperatur allmählich zu steigen, und als $^1/_2$ l der Flüssigkeit überdestilliert war, hatte sie 47.13° erreicht.

Man fragt nach dem Grunde dieser Erscheinung. Mir scheint, dafs der absolut reine Schwefelkohlenstoff nur ein ephemeres Produkt ist. Nicht allein die Sonnenstrahlen[2] zersetzen ihn langsam,

[1] CLOËZ, *Oxydation des matières grasses végétales* 1866 und *Compt. rend.* **69**, 1356.

[2] Zwei Reagensgläser, welche je 20 ccm reinen CS_2 enthielten, wurden zugeschmolzen und das eine von ihnen dem zerstreuten Tageslicht im Laboratorium ausgesetzt, während das andere in ein dunkles Zimmer gebracht wurde. Nach

uch die feuchte[1] Luft mufs eine ganz besonders zerstörende Wirung auf Schwefelkohlenstoff ausüben und eine, wenn auch nur chwache Steigerung der Temperatur[2] zersetzt ihn mit der Zeit.

Die Wärme hat eine um so stärkere Wirkung, je höher die 'emperatur ist. Dieser Beginn der Zersetzung besteht wahrscheinich in einer teilweisen Polymerisation, die von einer Schwefelauscheidung begleitet ist. Diese Produkte (von einer vielleicht unestimmten Zusammensetzung) sind es, welche dem Schwefelkohlentoff seinen üblen Geruch verleihen und seinen Siedepunkt erhöhen.

'erlauf von 5 Wochen hatte sich der Boden des ersten Reagensrohres mit inem leichten amorphen Bodensatz von orangeroter Farbe bedeckt; die Flüssigeit hatte einen stark ätherischen Geruch angenommen und hinterliefs beim 'erdunsten im Vakuum einen Rückstand von 0.0003 g. Der vor Luft und icht geschützte und bei einer Temperatur unter 12° aufbewahrte Schwefelohlenstoff war in vollkommen reinem Zustande geblieben.

[1] Wenn man einige Kubikcentimeter von Schwefelkohlenstoff auf ein Uhras giefst, und diese in dem Wasserdampf, welcher sich aus einem Wasserbade itwickelt, der Verdunstung überläfst, kann man leicht beobachten, dafs das llkommen reine Produkt, unter diesen Bedingungen verdunstet, einen schmiegen, dicken, öligen Tropfen von schmutzig gelber Farbe als Rückstand zurückläfst, :lcher beim vollständigen Eintrocknen etwas krystallinischen Schwefel hinterst. Andererseits kochte ich 20 Stunden lang Schwefelkohlenstoff mit Wasser einem mit Kühler versehenen Kolben. Der Schwefelkohlenstoff blieb farblos, rde aber übelriechend; der Rückstand war unbedeutend.

[2] Schwefelkohlenstoff, der 20 Stunden lang unter Abschlufs der Luft ichmäfsig gekocht wurde, erlitt keine Veränderung. Erhitzte man ihn aber geschlossenen Rohr 16 Stunden lang auf eine Temperatur zwischen 160 und ›° C., so färbte er sich stark gelb und nahm einen sehr stinkenden Geruch ; im Vakuum verdunstet, hinterliefs er eine schmierige bräunliche Masse (die ige schwarze Flocken einschlofs) und deren Geruch an verbrannten Kaut-:uk erinnert.

Lüttich, Institut de chimie générale, le 29. Janvier 1894.

Eingegangen bei der Redaktion am 12. Februar 1894.

Mitteilungen über Löslichkeitsverhältnisse.

Von

H. Arctowski.[1]

Erste Mitteilung.

Mit einer Figur im Text.

Über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze in Schwefelkohlenstoff.

Die Erscheinung der Auflösung gehört zu den Vorgängen, welche am meisten studiert sind. Namentlich sind die Löslichkeitsbestimmungen Gegenstand sehr zahlreicher Arbeiten gewesen, indes hat man nur wenige allgemeine Schlüsse ziehen können, und allgemeine Gesetze, welche diese Erscheinung beherrschen, kennt man überhaupt noch nicht. Dieses hat meines Erachtens seinen Grund darin, dafs das klassische Lösungsmittel, das Wasser, Anlafs zu Komplikationen giebt, die gegenwärtig wohl studiert sind, deren Existenz man jedoch nicht hat voraussehen können.

Das Studium über den Einflufs der Natur des Lösungsmittels auf die Löslichkeiten ist bisher nur gestreift worden. Dieses Studium bietet jedoch ein ganz besonderes Interesse, namentlich was die Salze angeht, dar, da man das Wasser thatsächlich nicht mehr als ein einfaches Lösungsmittel, welches keinen chemischen Einflufs auf das in Lösung gehende Salz ausübt, ansehen kann. So zeigen die zahlreichen Arbeiten von Arrhenius, Van t' Hoff, Ostwald und der ganzen modernen Schule, dafs die Salze in genügend verdünnten wässerigen Lösungen in einem sehr hohen Grade elektrolytisch dissoziiert sind. Wenn andererseits in konzentrierten Lösungen die hydrolytische Dissoziation für Salze wie z. B. KCl nur wenig merklich ist, so ist sie nichtsdestoweniger dieselbe für Salze, die aus der Sättigung schwacher Säuren und schwacher Basen entstehen, und die Bildungswärme der Salze kann nach Berthelot[2] selbst als Mafsstab ihrer relativen Beständigkeit bei Gegenwart von Wasser angenommen werden.

Die kryoskopischen Studien von Raoult[3] beweisen, dafs die

---

[1] Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von Hermann Moraht.

[2] *Compt. rend.* (1890) **111**, 135.

[3] *Compt. rend.* **99**, 915.

eisten Doppelsalze (z. B. die Alaune) sich in wässeriger Lösung .e einfache Gemenge der konstituierenden Salze verhalten. Unter esen Bedingungen knüpft das Interesse, welches die Löslichkeits-stimmungen der Doppelsalze in Wasser bieten können, an das udium ihrer Dissoziation an.

Ferner werden Salze, wie z. B. die Chloride von Sb, Ti d Bi schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig von einer gegenden Wassermenge zersetzt. Quecksilbersulfat, Wismutnitrat d andere Salze geben bei Gegenwart von Wasser Anlafs zu Gleichwichtszuständen[1] zwischen der Menge des gebildeten basischen lzes und der Menge der in Freiheit gesetzten Säure, die jedoch t der Konzentration und der Temperatur veränderlich sind. Für ↄ vorerwähnten Salze ist die auf Kosten des Wassers und des lzes gebildete Säuremenge schon bei gewöhnlicher Temperatur trächtlich, und diese Menge wächst mit der Temperatursteigerung fserst schnell.

Wasser reagiert sogar lebhaft mit trockenem Aluminiumchlorid, d die Reaktionsprodukte sind Salzsäure und Thonerdehydrate, gemengt mit Oxychloriden. Die Einwirkung von Wasser auf Ferrichlorid weit weniger stark. Die Dissoziation des Eisenchlorids in Wasser ır Gegenstand der bemerkenswerten Untersuchungen von Graham, ɛan de Saint-Gilles, von Debray[2], Krecke[3], G. Wiedemann[4], Rousseau[5], und es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen, dafs s Wasser beim Lösen des Chlorides auf dasselbe reagiert, und fs das Freiwerden von Salzsäure um so gröfser ist, je gesteigerter ↄ Temperatur und je verdünnter die Lösung ist (d. h. je beträchther die Masse des Reagens ist). Die alkoholische Lösung[3] dieses lzes scheint sich in dieser Hinsicht ganz anders als die wässerige ösung zu verhalten.

Noch ein Beispiel: die grünen Lösungen der Chromsalze sollen ch Untersuchungen von Krüger[6], Loewel[7], Siewert[8] nur Ge-

---

[1] Ditte: Études rélatives à la décomposition des sels sous l'influence de eu (*Annales de l'Ecole Normale Sup.* 1876).

[2] *Compt. rend.* **68**, 913.

[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] **3**, 286.

[4] *Pogg. Ann.* [2] **9**, 145.

[5] *Compt. rend.* **110**, 1032; **113**, 543; **116**, 188.

[6] *Pogg. Ann.* **61**, 218.

[7] *Journ. prakt. Chem.* **37**, 38.

[8] *Ann. Chem. Pharm.* **126**, 86.

menge basischer und saurer Salze sein, entstanden durch Zersetzung des normalen Salzes.

Man könnte noch zahlreiche Beispiele von Salzen anführen, deren wässerige Lösungen neben unzersetztem Salz beträchtliche Mengen seiner Dissoziationsprodukte enthalten. Ferner können wir, da diese Dissoziation (oder in anderen Worten diese doppelte Zersetzung zwischen Wasser und Salz) um so weitgehender ist, je mehr die Temperatur gesteigert wird, uns fragen, bis zu welchem Grade die Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze in Wasser an verschiedenen Punkten derselben Löslichkeitskurve untereinander vergleichbar sind. Bei beträchtlich dissoziierbaren Salzen können die Löslichkeitsbestimmungen in Wasser also zur Zeit für die Aufstellung einer allgemeinen Löslichkeitstheorie von keinem Nutzen sein, da die wässerige Lösung in diesem Falle nur ein zusammengesetztes Gemenge von Körpern ist, von denen man meistens weder ihre Anzahl, noch ihre Natur, noch ihr relatives Verhältnis kennt.

Demgemäfs kann man das Wasser nicht mehr als ein inaktives Lösungsmittel betrachten; es besitzt dissoziierende Wirkung auf die Salze, eine Wirkung, welche es weitgehend von einfachen Lösungsmitteln unterscheidet. Diese Thatsache kann uns zu dem Glauben bringen, dafs die Erscheinung der Löslichkeit durch diese vom Wasser ausgeübte physikalisch-chemische Einwirkung in eigentümlicher Weise kompliziert werden kann — und es ist in der That so und zwar ganz besonders für die Lösung von Quecksilberchlorid[1].

Diese Betrachtungen haben mich bestimmt, ein vergleichendes Studium der Löslichkeiten, beispielsweise der Haloidsalze des Quecksilbers in einigen ihrer Lösungsmittel, zu unternehmen. Die bis jetzt erhaltenen experimentellen Resultate bilden den Gegenstand dieser ersten Mitteilung. Zunächst seien wenige Bemerkungen über das System der Aufzeichnungen vorausgeschickt.

1. Aufzeichnungen. Da diese Bestimmungen zu einem rein theoretischen Zweck durchgeführt wurden, ist es unumgänglich nötig, dieselben graphisch und in rationeller Weise wiederzugeben. Die

[1] ETARD: „Sur les composés organiques comme dissolvants des sels‘ (*Compt. rend.* **114**, 112). ETARD sagt: „Wasser löst $HgCl_2$ zwischen 0° und 120° gemäfs einer Kurve. Von dieser Temperatur bis 150° finden sich die Punkte auf einer geraden Linie. Unglücklicher Weise können die Versuche nicht genügend weit fortgesetzt werden, denn jenseits 150° ist die Dissociation des Salzes so augenscheinlich, dafs sich freies Chlor im Innern der Flüssigkeit bildet.“ — Ich werde in einer nächsten Mitteilung Gelegenheit haben, zu zeigen, dafs sogar Eiswasser eine zersetzende Wirkung auf $HgCl_2$ ausübt.

Art und Weise, in welcher GAY-LUSSAC[1] die Löslichkeit ausdrückte, besteht im Gewichtsquotient $\frac{\text{Salz}}{\text{Flüssigkeit}}$. Dieser Ausdruck kann nach den schönen Untersuchungen von ETARD nur noch ein praktisches Interesse besitzen. Der Prozentgehalt ist in Wirklichkeit ein willkürlicher Wert, der nichts gemein hat mit den chemischen Proportionen, in welchen die Substanzen sich in ihren Lösungsmitteln lösen. Er sagt: „Nimmt man im Gegenteil die Menge wasserfreies Salz, die in 100 Teilen der Lösung enthalten ist, so hat man eine Linie, welche die Veränderung der gewichtsprozentischen Zusammensetzung dieser Lösung angiebt, das Verhältnis

$$\frac{\text{Salz}}{\text{Salz} + \text{Flüssigkeit}}.$$

Die so ausgedrückten Löslichkeiten werden durch gerade Linien dargestellt.“[2]

„Bei dieser Darstellungsweise der Löslichkeiten sind die Kurven für eine Vergleichung und chemische Erörterung zugänglicher, denn sie geben für jede Temperatur die gewichtsprozentische Zusammensetzung der Flüssigkeit an, d. h. eine Analyse, die in jedem Punkte gewöhnlichen chemischen Analysen vergleichbar ist.“[3]

2. Die Bestimmungen. — Die einzelnen Löslichkeitsbestimmungen, um die es sich hier handelt, sind nach den Angaben ausgeführt, welche GAY-LUSSAC in seiner klassischen Abhandlung: „Sur la dissolubilité des sels dans l'eau“ vorgeschrieben hat. Ich habe mich auf 38 Beobachtungen beschränkt; innerhalb des Intervalles von -12° bis $+30^{\circ}$ wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

Temp. $-10\frac{1}{4}^{\circ}$ C.; 100 g der gesättigten Lösung enthalten: 0.016 g $HgCl_2$, 0.049 g $HgBr_2$ und 0.103 g HgJ_2

bei	$-1\frac{1}{2}^{\circ}$				0.161 „ HgJ_2		
„	0°	gefunden	für	$HgCl_2$ =	0.019	0.019	0.019
„	„	„	„	$HgBr_2$ =	0.087	0.086	0.088
„	„	„	„	HgJ_2 =	0.174	0.171	
„	$+8^{\circ}$	„	„	$HgCl_2$ =	0.031	0.029	0.027
„	„	„	„	$HgBr_2$ =	0.122	0.122	0.117
„	„	„	„	HgJ_2 =	0.247	0.229	0.199
„	$+13\frac{1}{2}^{\circ}$	„	„	$HgCl_2$ =	0.023	$HgBr_2$ = 0.137	HgJ_2 = 0.269
„	$+19\frac{1}{2}^{\circ}$	„	„	$HgCl_2$ =	0.045	$HgBr_2$ = 0.182	HgJ_2 = 0.315
„	$+25^{\circ}$	„	„	$HgCl_2$ =	0.055	$HgBr_2$ = 0.230	HgJ_2 = 0.387
„	$+29^{\circ}$	„	„	$HgCl_2$ =	0.061	0.062	
„	„	„	„	$HgBr_2$ =	0.265	0.270	
„	„	„	„	HgJ_2 =	0.443	0.427	

[1] *Ann. Chim. Phys.* [2] 11, 296.

[2] *Compt. Rend.* 104, 1614.

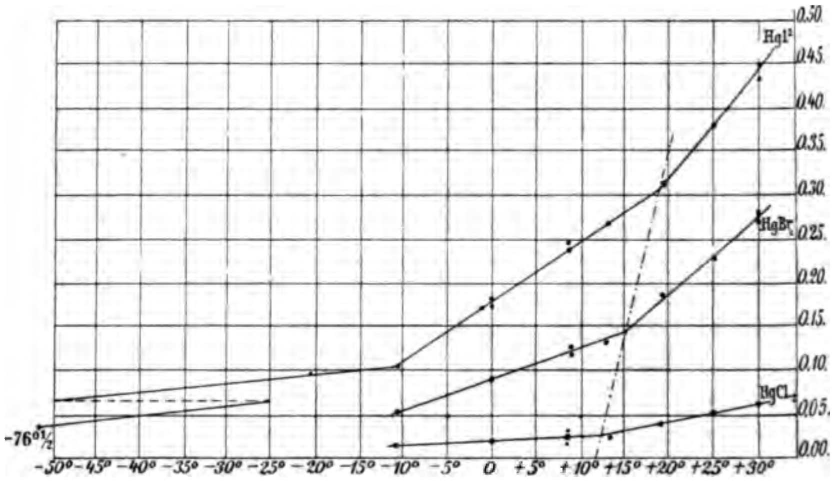
[3] *Compt. rend.* 98, 993.

Ferner nahm ich zwei Kontrollbestimmungen bei sehr niederen Temperaturen vor:

$$- 21^{0}\,C. : HgJ_2 = 0.099$$
$$- 76^{1}/_{2}{}^{0} : HgJ_2 = 0.035$$

Hierdurch waren mir im Ganzen 24 Punkte gegeben, was genügt, um mit sehr grofser Wahrscheinlichkeit die Löslichkeitslinien zu ziehen, wie sie in folgender Figur dargestellt sind.[1]

Löslichkeitslinien der Haloidsalze des Queksilbers in Schwefelkohlenstoff.



Dieses Diagramm zeigt uns deutlich die Neigung der Punkte, sich auf geraden Linien anzuordnen; und die Übereinstimmung würde sicherlich eine vollständige sein, wenn die erhaltenen Zahlen fehlerfrei wären.

3. Allgemeine Resultate. — Es ist von Interesse, wie diese Bestimmungen darauf hinweisen, dafs der Ausdruck von Etard eine ganz allgemeine Regel zu verbergen scheint, welche charakteristisch ist für die Erscheinung der Lösung selbst.

Wenn es sich um die Lösung von SO_3[2] oder HCl[3] oder auch um die Lösung eines Salzes in Wasser handelt, so kann man sich leicht vorstellen, dafs die Bildung beständiger Hydrate von bestimmter Zu-

---

[1] Da die Löslichkeiten sehr gering sind, so sind die Ordinaten verlängert, was indes keine Nachteile mit sich bringt.

[2] Vgl. Mendelejeff: *Grundlagen der Chemie* (Deutsche Auflage 1892) Seite 919—925; ferner S. U. Pickering, A Study of the Nature of Sulfuric Acid Solutions, *Journ. chem. Soc.* (1890) 57, 64.

[3] Vergl. Mendelejeff, *l. c.*, 488—491.

mmensetzung im Lösungsmittel selbst nur zwischen bestimmten renzen der Temperatur eintreten kann und muſs. Man wird demıch von selbst zu der Annahme geführt, daſs die geraden Linienile die intermediären Stadien zwischen zwei einander folgenden rdraten ausdrücken — daſs mit anderen Worten jede dieser nien die fortschreitende Dissoziation der molekularen Kombination, :lche am vorhergehenden Beugungspunkte entstanden war, im nern des Lösungsmittels selbst ausdrückt. Nach dieser Hypothese .d die Hydrate die Ursache der Beugungspunkte.

Aber der Schwefelkohlenstoff, zu dem z. B. Quecksilberjodid ne (molekulare) Verwandtschaft zu besitzen scheint, scheint nach inen Erfahrungen ein Lösungsmittel zu sein, in welchem die slichkeitserscheinungen von denselben Gesetzen beherrscht werden, : die, welche die Löslichkeit von beispielsweise $CaSO_4$[1] in Wasser :en, wobei sich die Lösung unter Bildung von definierten Hyıten vollzieht.

Demnach wird beim Schwefelkohlenstoff wie beim Wasser ischen gegebenen Grenzen der Temperatur die Löslichkeit durch e gerade Linie ausgedrückt, d. h. innerhalb dieser Grenzen sind Löslichkeitssteigerungen an den verschiedenen Punkten unter ıander gleich und unabhängig von der beobachteten Temperatur; .seits dieser Temperatur jedoch findet eine Störung des Gleichwichtes statt, die Löslichkeitssteigerung ändert sich schroff in ihrer öſse und wird dann bis zu einer bestimmten Temperatur von uem konstant.

Aber, was sind in diesem Falle diese Beugungspunkte? Und rum charakterisieren sie die Erscheinung der Löslichkeit ganz enso gut bei Flüssigkeiten, welche sich Molekül für Molekül mit m gelösten Körper verbinden können, als bei Lösungsmitteln, lche indifferent gegen die gelöste Substanz sind?

Ich bin zu der Ansicht gekommen, daſs die definierten Hydrate, :lche man auſserhalb des Wassers erhalten kann, nicht sowohl Ursache dieser Beugungspunkte sind, als die Wirkung der ıtur der Lösungserscheinung selbst. Nach dieser Hypothese wäre Bildung von Molekülverbindungen zwischen der Substanz und m Lösungsmittel die Ursache selbst ihrer Auflösung; somit kommen r zu der Ansicht, daſs jede Auflösung eine Verbindung ist: eine nze Reihe sehr schwacher, definierter Molekularverbindungen, die

[1] Tilden und Shenstone, *Phil. trans.* (1884).

um so reicher an Salz sind, je mehr die Temperatur gesteigert wird. Nur die Salze, welche imstande sind, zu molekularen Verbindungen mit dem Lösungsmittel Anlafs zu geben, wären in demselben löslich; man hat also in gleicher Weise Grund, von molekularer Affinität zu sprechen, welche wohl wesentlich verschieden ist von der atomistischen Affinität oder Sättigungsaffinität, da sie, im Gegenteil zu dieser letzteren, recht oft durch Analogie bedingt wird.

Unsere Tabelle zeigt einige Eigentümlichkeiten, die hervorzuheben Interesse verdient. So ist das Jodid löslicher als das Bromid, und das Chlorid ist am wenigsten löslich; aufserdem ist das Steigen der Löslichkeit des Bromids gleichmäfsig intermediär, und da die des Jodids den gröfsten Wert zeigt, so bilden die drei Linien Winkel, welche sich gegen die positive Seite der Tabelle hin öffnen. Es ist in der That interessant hervorzuheben, dafs die Verlängerungen der drei Linien, welche die Löslichkeit von — 10° bis gegen 15° ausdrücken, sehr merklich nach demselben Punkte hin zusammenlaufen; aufserdem liegt dieser Punkt sehr nahezu auf der X-Achse, und wenn man um diesen Punkt als Centrum eine Kreislinie zieht, so stehen die Sinusse, welche von den Durchschnittspunkten aus gefällt sind, untereinander in dem Verhältnis von $\frac{24}{25}$; und es zeigt sich, dafs das Verhältnis der Molekulargewichtsdifferenzen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das Verhältnis

$$\frac{Br - Cl}{J - Br} = \frac{80 - 35.5}{127 - 80} = \frac{22.3}{23.5}$$

ist. Andererseits liegen die drei Beugungspunkte auf einer geraden Linie. Ich bemerke noch, dafs die beiden Löslichkeitsbestimmungen des Jodids bei — 21° und — 76° uns gestatten, die Linie zu verlängern, und es zeigt sich, dafs diese Verlängerung die Abscissenlinie in der Nähe des Gefrierpunktes des Schwefelkohlenstoffes schneidet. Diese Thatsache ist recht bemerkenswert.

Da die Löslichkeit durch ein System von geraden Linien ausgedrückt wird, können wir, vermittelst einfacher graphischer Zeichnungen oder durch Rechnung, die Löslichkeit bei jeder gewünschten Temperatur, innerhalb unserer Untersuchungen, mit grofser Genauigkeit bestimmen. Die folgende Tabelle umfafst die so korrigierten Löslichkeiten, von 5 zu 5° genommen:

Löslichkeit der Quecksilber-Haloidsalze in Schwefelkohlenstoff.

Temp.	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	
bei −10°	0.010	0.049	0.107	Teile Salz in 100 Teilen der gesättigten Lösung.
„ − 5°	0.014	0.068	0.141	
„ 0°	0.018	0.087	0.173	
„ + 5°	0.022	0.105	0.207	
„ +10°	0.026	0.122	0.239	
„ +15°	0.032	0.140	0.271	
„ +20°	0.042	0.187	0.320	
„ +25°	0.053	0.232	0.382	
„ +30°	0.063	0.274	0.445	

Schliefslich möchte ich noch bemerken, dafs diese hier ausgesprochenen theoretischen Betrachtungen in gleicher Weise ihre Bestätigung finden in der graphischen Darstellung der Löslichkeit des Jodes in Schwefelkohlenstoff, eine Untersuchung, welche den Gegenstand meiner nächsten Mitteilung bilden wird. Gleicherweise behalte ich mir einige Betrachtungen über die Löslichkeiten und über die Lösungserscheinung im allgemeinen vor.

Es sei mir noch erlaubt, Herrn Professor W. Spring meinen lebhaften Dank auszusprechen für die wohlwollende Aufmerksamkeit, welche er meinen Untersuchungen entgegenbringt, — da mir seine tägliche Hilfe und seine guten Ratschläge von höchstem Nutzen sind.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 7. Februar 1894.

Eingegangen bei der Redaktion am 12. Februar 1894.

Nachweis und Abscheidung des Arsens bei Gegenwart von Antimon und Zinn.

Von

F. A. Gooch und B. Hodge.[1]

Die einfachste und schnellste Methode zur Trennung des Arsens von Antimon und Zinn für den gewöhnlichen Gebrauch beruht auf der bekannten Thatsache, dafs heifse starke Salzsäure die Sulfide von Antimon und Zinn zu lösen imstande ist, während sie in nur sehr geringem Grade eine lösende Wirkung auf Arsentrisulfid ausübt. Leider indes genügt das zur völligen Lösung grofser Antimonmengen notwendige energische Behandeln mit Salzsäure, um auch geringe Mengen von Arsentrisulfid mitzulösen[2], so dafs die Methode für die allgemeine Analyse unvollkommen ist. Koehler[3] hat ferner gezeigt, dafs nur das Arsen gefällt wird, und zwar sehr vollständig, wenn Schwefelwasserstoff auf die Lösung von Arsen- und Antimontrioxydsalzen in 20 $^0/_0$iger Salzsäure einwirkt; die Anwendbarkeit von Koehlers Behandlungsweise für den Nachweis des Arsens im gewöhnlichen Gang der Analyse ist jedoch dadurch beschränkt, dafs die zu untersuchende Lösung mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag von freiem Schwefel erzeugen darf, der eine Fällung von Arsentrisulfid verbergen oder irrtümlich für Arsentrisulfid gehalten werden kann. Die gemischten Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, welche, nach Entfernung der in Alkalisulfiden unlöslichen Sulfide, aus der Lösung durch Einwirkung von Salzsäure wiedererhalten werden, erfordern im Gang der Analyse zu ihrer vollständigen Lösung die Einwirkung eines Oxydationsmittels, was natürlich eine sofortige Benutzung von Koehlers Methode unmöglich macht. Könnte man jedoch ein einfaches Mittel zur Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels und gleichzeitigen Reduktion des Arsens und Antimons zur niederen Oxydationsstufe finden, so wäre die Probe auf Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Antimon und Zinn in heifser, halbkonzen-

[1] Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von Hermann Moraht.

[2] Rose-Finkener, *Anal. Chem.* 2, 423.

[3] *Zeitschr. anal. Chem.* 29, 192.

erter Salzsäure sicher und einfach. In einer früheren Abhandlung s diesem Laboratorium[1] wurde eine Methode zur quantitativen ·ennung des Arsens vom Antimon beschrieben, welche sich auf э Reduktion und Verflüchtigung von Salzen des Arsens durch nwirkung eines Salzsäurestromes auf die Lösungen bei Gegenwart n Jodkalium stützte. Diese Reaktion — die Reduktion des :sens und Antimons und die Verflüchtigung des ersteren durch ›ichzeitige Einwirkung von Jodkalium und Salzsäure — haben r nunmehr in einfacher Form zum schnellen Nachweis geringer ›ngen von Arsen bei Gegenwart von Antimon und Zinn zu ver-nden versucht. Wir haben den Einfluſs wiederholter Destillationen a geringen Mengen konzentrierter Salzsäure auf Mischungen dieser lze mit Jodkalium untersucht. Der von uns benutzte Apparat im wesentlichen der Destillationsapparat von MOHR, und besteht s einem Kolben von 25 ccm, der durch einen Kautschukstopfen t einem Pipettenrohr verbunden ist; letzteres ist am unteren .de ausgezogen und taucht in ein Probierrohr, welches zu gleicher it von einer zum Teil mit Wasser gefüllten Flasche gestützt und gekühlt wird. Das Pipettenrohr ist weit genug (etwa 0.7 cm im ırchmesser), um einer Blasenbildung darin vorzubeugen, und die ıgel, die etwa 20 ccm faſst, ist genügend groſs, um die Flüssig-it aufzunehmen, welche momentan durch zufälliges Abkühlen s Kolbens während der Destillation zurückgetrieben werden kann.

In den im folgenden verzeichneten Kontrollversuchen wurde s Arsen in Form von Arsensäure, welche zugleich mit 3 g Jod-lium in 5 ccm Wasser gelöst war, in den Kolben gebracht, und ı gleiches Volum konzentriertester Salzsäure (spez. Gewicht 1.20) azugefügt; die Destillation wurde bis nahezu zur Trockne fort-setzt und das Destillat in 10 ccm einer Mischung von starker ılzsäure und Wasser (1:1) kondensiert. Das während der Destil-tion entwickelte Jod wurde durch Zusatz einer Lösung von Zinn-lorür in halbverdünnter Salzsäure zum Destillat entfärbt, und :hwefelwasserstoff eingeleitet, um etwa vorhandenes Arsen zu fällen.

Der Rückstand im Kolben wurde mit 10 ccm stärkster Salz-ure übergossen und die Destillation wiederholt; das Destillat kon-ınsierte man in diesem Falle jedoch in 10 ccm Wasser, damit ·r schlieſsliche Säuregehalt der Flüssigkeit einer halb konzentrierten ıure entsprach und dieselbe somit nach dem Entfärben durch

[1] GOOCH und DANNER, *Amer. Journ. Sc.* **42**, 308.

Zinnchlorür für die Arsenprobe mit Schwefelwasserstoff unmittelbar geeignet war. In gleicher Weise wurde der Rückstand mehrere Male behandelt, bis in dem Destillat kein Arsen mehr auftrat.

Das Resultat von Versuch 1—5 zeigt, dafs vier einander folgende Destillationen mit je 10 ccm der stärksten Salzsäure genügen, um 0.01 g Arsen vollständig ins Destillat überzuführen, während eine einzige Destillation zu genügen scheint, um alle Arsenmengen unter 0.003 g zu verflüchtigen.

Versuche 6—9 wurden in ähnlicher Weise mit Antimon, welches man als gereinigten Brechweinstein anwandte und vor der Behandlung mit Jod in alkalischer Lösung oxydierte, entweder allein oder zugleich mit Arsen angestellt; dieselben zeigten, dafs Antimon in den Rückständen noch nachweisbar ist, auch wenn nicht mehr als 0.0001 g Antimon ursprünglich hinzugefügt waren; immerhin war deutlich sichtbar, dafs ein Teil des Antimons in das Destillat übergehen kann, wenn viel davon im Destillierkolben vorhanden ist. Benutzt man grofse Antimonmengen, so kann das Auftreten der rotbraunen Dämpfe von Antimontrijodid im Destillationsrohr in der That als ein recht gutes Anzeichen dafür dienen, dafs die Konzentration nicht fortgesetzt werden soll; denn das Antimontrijodid kann, wenn es in gröfserer Menge in die Vorlage gelangt, dem Destillat eine Färbung verleihen, welche durch das zum Entfärben des Jods benutzte Zinnchlorür nicht verschwindet und welche es nötig macht, später nach einem Niederschlag von Arsentrisulfid in einer Flüssigkeit von der gleichen Farbe zu suchen. Die verflüchtigte Antimonmenge scheint der vorhandenen Menge proportional zu sein; leitet man die Destillation richtig, so hinterbleibt genug Antimon zum Nachweis im Rückstand, wenn es ursprünglich in nachweislicher Menge vorhanden war.

Das Resultat ähnlicher Behandlung von Zinn allein, sowie von Zinn und Arsen ist in Versuch 10—15 angeführt und ergiebt deutlich, dafs es wie Antimon unter diesen Bedingungen ins Destillat übergehen kann, jedoch stets zum Nachweis genügend Zinn im Rückstand verbleibt, wenn die ursprünglich angewandte Menge nachweisbar war.

Als H_3AsO_4 angewandtes Arsen. g	Als H_3SbO_4 angewandtes Antimon. g	Als $SnCl_4$ angewandtes Zinn. g	Fällung durch H_2S in einander folgenden Destillaten.	Fällung durch H_2S in dem in Wasser gelösten Rückstand.
0.0001			I gefunden II keine	keine
0.0033			I gefunden II keine	keine
0.0050			I-III gefund. IV keine	keine
0.0100			I-IV gefunden V keine	keine
0.1000			I-VII gefund. VIII keine	keine
	0.0001		I keine	deutl. Färbung
0.0050	0.0001		I-IV gefunden V keine	deutl. Färbung
0.0001	0.4		I gefunden II keine	bedeutend
0.0100	0.4		I-IV gefunden V keine	bedeutend
		0.0001	I keine	deutl. Färbung
0.0100		0.0001	I-IV gefunden V keine	deutl. Färbung
0.0001		0.0005	I gefunden II keine	deutlich
0.0100		0.0005	I-IV gefunden V keine	deutlich
0.0001		0.5	I gefunden II keine	bedeutend
0.0100		0.5	I-IV gefunden V keine	bedeutend

Somit ergiebt sich, dafs eine einzige Destillation, die sich leicht 5 Minuten vollenden läfst, genügt, um das Vorhandensein von 001 g Arsen bei Gegenwart von etwa 0.4—0.5 g Antimon oder n nachzuweisen.

Ferner ist ersichtlich, dafs sich Arsenmengen von nicht über 03 g durch eine einzige Destillation vollständig aus dem Rückd entfernen lassen. Sollen gröfsere Arsenmengen entfernt und das n und Antimon frei von diesem Element erhalten werden, so t sich dieses durch genügend oft wiederholte Destillation erhen. Oder bleibt nach der ersten Destillation nur ganz wenig l zurück, so kann man zum Ziele gelangen durch Auflösen

des Rückstandes in halbverdünnter Salzsäure, Entfärben des Jods mit genau der erforderlichen Menge schwefliger Säure oder Natriumthiosulfat (da die Anwendung von Zinnchlorür hier ausgeschlossen ist) und Einleiten von Schwefelwasserstoff.

The Kent Chemical Laboratory of Yale College. New-Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1894.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

(X. Mitteilung.)

ber Kondensationsprodukte von Alkaliphosphaten oder -arsenaten mit Chromaten und Sulfaten und über solche von Nitraten mit Sulfaten.

(Experimentell bearbeitet von J. MOZKIN.)

Gelegentlich der Untersuchungen über Arsenomolydate habe ich e Ansicht entwickelt, dafs diese und zahlreiche andere sog. kom- exe Verbindungen, die zwei Säuren, oder aufser diesen noch Basis ıthalten, durch Zusammentreten der Komponenten unter Austritt on Wasser, durch Kondensation, entstehen, dafs also die Fähigkeit, eispielsweise der Molybdänsäure, sich bei Gegenwart von Basis mit rsensäure zu verbinden, davon abhängt, dafs saure wasserstoff- altige Molybdate, sei dies in fester Form oder in Lösung, existenz- ihig sein müssen, also ganz allgemein aus

$$\begin{array}{l} \quad OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OH \\ OAsOH \text{ und } HOMoO_2 . n . MoO_2.OR \text{ wird } OAsOMoO_2 . n . MoO_2.OR + H_2O. \\ \quad OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OH \end{array}$$

Dadurch, dafs sich dieser Vorgang gleichzeitig mit verschiedenen ydroxylgruppen der Arsensäure abspielen, dafs ferner ein Teil der asserstoffatome dieser durch Metall vertreten sein kann, werden e mannigfaltigsten Verbindungsformen der drei Körper zu Stande mmen können.

Es ist klar, dafs die Anzahl der auf diesem Wege entstehen- n, bisher durchweg als „komplex" bezeichneten Verbindungen um grötser sein wird, je mehr saure Salze die betreffende Metall- ure zu bilden im Stande ist, und so sieht man denn auch in der hat, dafs Wolframsäure und Molybdänsäure, welche ja in hervor- gendem Mafse diese Eigentümlichkeit besitzen, auch die gröfste nzahl sog. komplexer Verbindungen bilden: Erinnert sei nur an e Phosphor- und Arsenwolframate und -molybdate, welche wohl e verschiedenartigsten Verbindungsformen aller hier in Betracht mmenden Körper aufweisen. —

Ist nun die Eigentümlichkeit, jene „komplexe" Verbindungen geben, durch die Fähigkeit, saure Salze zu bilden, bedingt, so

mufs dieselbe allen mehrbasischen Säuren zukommen und es mufs zwischen Zahl der entstehenden „komplexen“ Körper und Anzahl der sich von jenen ableitenden sauren Salze ein Abhängigkeitsverhältnis bestehen.

Die demnach a priori möglich erscheinende Kombinierbarkeit aller möglichen mehrbasischen Säuren mufs also nach ganz bestimmten Regeln und Gesetzen erfolgen!

Trotzdem sich die Zahl der hierher gehörenden Verbindungen, man kann sagen von Tag zu Tag, vermehrt, ist ein Versuch, allgemein gültige Gesetze für ihre Zusammensetzung und Bildung aufzustellen, früher nie unternommen, ja als zur Zeit verfrüht bezeichnet worden[1] und doch mufs sich durch eine systematische Durchforschung zusammengehöriger Gruppen sog. komplexer Verbindungen eine derartige Erkenntnis schaffen lassen.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, ist bei den im folgenden mitzuteilenden Untersuchungen mit der Durchforschung solcher Verbindungen, die zwei Säureanhydride X_2O_5 und XO_3 enthalten, fortgefahren und zunächst versucht worden, an Stelle von WO_3 und MoO_3, der sozusagen par excellence zur Bildung komplexer Verbindungen befähigten Säureanhydride, die mit ihnen ja vielfache Analogieen aufweisende, aber eine bei weitem geringere Zahl saurer Salze bildende Chromsäure mit Phosphorsäure und Arsensäure zu kombinieren.

I. Abschnitt.

Verbindungen, die Arsensäure und Chromsäure enthalten.

A. Kalihaltige Verbindungen.

In den vorangegangenen Abhandlungen ist gezeigt worden, dafs sich sowohl von der Arsensäure als der Phosphorsäure aufser den bisher bekannten sehr komplizierten Verbindungen mit hohem Molybdänsäuregehalt ganz einfach zusammengesetze Körper

$$\begin{matrix} OMoO_2.OR \\ OXOH \\ OH \end{matrix} \quad (X=As,\ P)\ (R=K,\ Na,\ NH_4)$$

ableiten, welche entstehen aus

1 Mol. RH_2XO_4 und 1 Mol. MoO_3(R_2O, X_2O_5 und $2MoO_3$)

oder aus

1 Mol. $RHMoO_4$ und 1 Mol. H_3AsO_4(R_2O, $2MoO_3$ und X_2O_5).

[1] Vergl. Kehrmann, *diese Zeitschr.* 1, 441.

Es mufste zunächst von Interesse erscheinen, die Dartellung analog zusammengesetzter chromsäurehaltiger Körper zu versuchen.

Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4
(K_2O, As_2O_5, $2CrO_3$).

Dampft man die gemischte wässerige Lösung von 1 Mol. CrO_3 und 1 Mol. KH_2AsO_4 auf dem Wasserbade bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein, nimmt mit so viel Wasser auf, dafs eine kaltgesättigte Lösung vorliegt und läfst die tiefrote Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten, so entsteht zunächst Kaliumbichromat, sodann scheiden sich harte, glänzende Krystallkrusten von der Farbe des Kaliumbichromats aus, welche durch Centrifugieren und Abpressen von der Mutterlauge befreit und an der Luft getrocknet wurden.

Sie haben die Zusammensetzung

$$2K_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3 + H_2O$$

Berechnet für:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.
$2K_2O$	22.43	22.37	22.06	22.54	22.55	22.30	22.47
As_2O_5	27.46	27.74	29.15	27.51		27.10	27.00
$4CrO_3$	47.97	47.70	47.28	47.67		48.03	48.44
H_2O	2.14						

Die hinterbleibende nicht zur Krystallisation zu bringende Mutterlauge enthält einen bedeutenden Überschufs an Arsensäure.

In entsprechender Weise verlief

Die Einwirkung von 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auf 1 Mol. As_2O_5.
(K_2O, $2CrO_3$, As_2O_5)

Die in gleicher Weise wie bei Versuch 1 zusammengebrachten Körper liefsen zunächst $K_2Cr_2O_7$, sodann die neue Verbindung, jedoch wasserfrei, also als

$$2K_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3$$

auskrystallisieren:

Berechnet für:		Gefunden: 1.	2.
$2K_2O$	22.92	22.72	22.52
As_2O_5	28.04	28.21	28.30
$4CrO_3$	49.02	49.12	49.17

Die rotgefärbte Mutterlauge enthält wieder viel überschüssige Arsensäure.

Es gelingt also nicht, auf diesem Wege einen den oben erwähnten molybdänsäurehaltigen analog zusammengesetzten Körper

K_2O, As_2O_5, $2CrO_3$ zu gewinnen: Gleichgültig vielmehr ob $2KH_2AsO_4$ und $2CrO_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ und $2H_3AsO_4$ aufeinander einwirken, stets krystallisiert zunächst $K_2Cr_2O_7$, sodann die Verbindung $2K_2O$, As_2O_5, $4CrO_3$ (mit wechselndem Wassergehalt) aus: dieselbe bildet sich somit stets dann, wenn die Elemente von einem Mol. $K_2Cr_2O_7$ und mehr als zwei Molekülen H_3AsO_4 in der Lösung vorhanden sind und demgemäfs ist

die direkte Darstellung von $2K_2O$, As_2O_5, $4CrO_3$

nicht möglich, wenn man die Komponenten in dem Verhältnis, wie sie in der Verbindung vorhanden sind, sei dies nun in Gestalt von

$$\left.\begin{array}{r} \text{1 Mol. } As_2O_5 \text{ und 2 Mol. } K_2Cr_2O_7 \\ \text{oder 2 Mol. } KHAsO_4 \text{ und 4 Mol. } CrO_3 \end{array}\right\} = 2K_2O + As_2O_5 + 4CrO_3$$

zusammenbringt: Stets krystallisiert wieder Kaliumbichromat aus und erst darauf entsteht die neue Verbindung. (Analysen 3 und 4.) Arbeitet man aber von Anfang an mit einem Überschufs von Arsensäure, läfst man auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ z. B. 2 Mol. As_2O_5 ($2K_2O$, $4As_2O_5$, $4CrO_3$ einwirken, so bildet sich ohne Bildung von $K_2Cr_2O_7$ glatt $2K_2O$, As_2O_5, $4CrO_3 + x$ aq während der Überschufs an Arsensäure in der Mutterlauge verbleibt. (Analysen 5 und 6).

Konstitution und Eigenschaften von $2K_2O$, As_2O_5, $4CrO_3 + H_2O$.

Der neue Körper kann kein Doppelsalz von Kaliumarsenat und Tetrachromat sein, da er dann mindestens 2 Mol. H_2O enthalten müfste:

$$\begin{aligned} 2K_2O,\ 2H_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3 &= K_2O,\ 2H_2O,\ As_2O_5 + K_2O,\ 4CrO_3 \\ &= 2(KH_2AsO_4) + K_2Cr_4O_{13} \end{aligned}$$

Wenn nun, wie gezeigt, CrO_3 auf KH_2AsO_4 unter Bildung von $K_2Cr_2O_7$ einwirkt, dem Arsenate also Basis entzieht, wird zunächst unzersetztes KH_2AsO_4 in der Lösung verbleiben, bei weitergehender Konzentration derselben schliefslich jedoch alles Kali in Chromat übergeführt werden können: Da nun in der Lösung auf K_2O stets $2CrO_3$ vorhanden sind, kann hierbei nur $K_2Cr_2O_7$ entstehen: es müssen also schliefslich in der Lösung von Versuch 1 dieselben Versuchsbedingungen wie bei Versuch 2 vorliegen, d. h. mehr als 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ zur Einwirkung gelangen.

Die Reaktion zwischen beiden Körpern kann nun nicht anders verlaufen, als wenn irgend eine andere Säure, z. B. Chromsäure, selbst, auf $K_2Cr_2O_7$ einwirkt: Wie hierbei nach der Gleichung

$$\begin{array}{c} \diagup OK \\ CrO_2 \\ \diagdown \\ >O \\ \diagup \\ CrO_2 \\ \diagdown \\ OK + CrO_3 \end{array} = \begin{array}{c} \diagup OK \\ CrO_2 \\ >O \\ CrO_2 \\ >O \\ CrO_2 - OK \end{array}$$

richromat gebildet wird, entsteht im vorliegenden Falle wie folgt

$$\begin{array}{c} \diagup OK \\ CrO_2 \\ >O \\ CrO_2 \\ \diagdown \\ OK + OAs(OH)_3 \end{array} = \begin{array}{c} \diagup OK \\ CrO_2 \\ >O \\ CrO_2 \\ >O \\ OAs - OH \\ \diagdown \\ OK \end{array}$$

ı Körper, der ein Kaliumtrichromat ist, in welchem ein Chromurerest durch den der Arsensäure vertreten ist. Das ist aber die ue Verbindung, denn es ist,

$$2\begin{array}{l} O.CrO_2.O.CrO_2.OK \\ OAsOH \\ OK \end{array} = 2K_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3 + H_2O$$

Wie das Trichromat nur bei Anwendung überschüssiger Chromıre entsteht,[1] bildet sich das „Kaliumdichromarsenat" nur bei ıwendung überschüssiger Arsensäure, und, wie man sich die Bilng des Trichomats als Kondensationsvorgang

$$KO - CrO_2 - O - CrO_2 - OK + CrO_3 + H_2O =$$
$$KO - CrO_2 - O - CrO_2 - O\ \overline{H + HO}\ CrO_2 - OK$$

nken kann,[2] so auch diejenige des neuen Körpers

$$KO - CrO_2 - O - CrO_2 - OK + OAs(OH)_3 =$$
$$KO - CrO_2 - O - CrO_2 - O\ \overline{H + HO}\ \begin{array}{c} O \\ AsOH, \\ OK \end{array}$$

welchem somit ein Kondensationsprodukt des in fester Form bekannten $HO - CrO_2 - O - CrO_2.OK$ mit KH_2AsO_4 vorliegt.[3]

Die Analogie beider Körper geht aber noch weiter: Versucht ın die neue Verbindung umzukrystallieren, so bildet sich zunächst lliumbichromat: Sie zerfällt also im Sinne der Gleichung

[1] Vergl. E. JÄGER und GERH. KRÜSS, *Ber.* 22, 2035, 2040.

[2] Vergl. GRAHAM-OTTO-MICHAELIS 2, 2, 1083.

[3] In wässeriger Lösung giebt, wie OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78, hgewiesen hat, CrO_3 das Hydrat $H_2Cr_2O_7$.

$$\begin{matrix} & O.CrO_2.O.CrO_2.OK \\ OAsOH & \\ & OK \end{matrix} + H_2O = OAs(OH)_3 + K_2Cr_2O_7$$

und erst, wenn sich die Mutterlauge genügend an Arsensäure angereichert hat, also die oben besprochenen Versuchsbedingungen wieder hergestellt sind, bildet sich der Körper zurück, genau so wie das reine Trichromat, welches, schon beim Benetzen mit Wasser,[1] sich wie folgt zersetzt:

$$CrO_2 \begin{matrix} \diagup O.CrO_2.O.CrO_2.OK \\ \diagdown OK \end{matrix} + H_2O = CrO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution und für die dadurch zum Ausdruck gebrachte Annahme, daſs zur Existenz der Verbindung die Gegenwart des zweiwertigen sauren Restes OAsOH notwendig ist, spricht ferner ihr Verhalten gegen Basen: Es gelingt nicht, im Sinne der Gleichung

$$OAsOH \begin{matrix} OK \\ \\ O.CrO_2.O.CrO_2.OK \end{matrix} + KOH = OAsOK \begin{matrix} OK \\ \\ O.CrO_2.O.CrO_2.OK \end{matrix} + H_2O$$

das Wasserstoffatom durch Kalium zu ersetzen, sondern es bildet sich hierbei, wie folgt,

$$OAsOH \begin{matrix} OK \\ \\ O.CrO_2.O.CrO_2.OK \end{matrix} + KOH = OAsOH \begin{matrix} OK \\ \\ OH \end{matrix} + KO.Cr_2O_5.OK$$

Dichromat und Arsenat, von denen das erstere bei Anwendung von mehr KOH zum Teil in Monochromat verwandelt wird. —

Auch das Verhalten bei erhöhter Temperatur stützt die oben angenommene Konstitutionsformel:

1.9750 g Substanz (mit 2.14 % berechnetem H_2O-Gehalt) verlieren

bei 55°: 0.0104 g = 0.54 % H_2O, bei 140°: 0.0164 g = 0.83 % H_2O,
bei 120°: 0.0133 g = 0.67 % „ bei 180°: 0.0217 g = 1.09 % „
bei 200°: 0.0407 g = 2.06 % H_2O

geben also, abgesehen von etwas, wahrscheinlich mechanisch eingeschlossenem Wasser, die Gesamtmenge desselben erst über 120° ab, was mit dem Verhalten des Salzes KH_2AsO_4 übereinstimmt.

Weder beim Stehen an trockener Luft noch über konzentrierter H_2SO_4 oder P_2O_5 verliert die Verbindung das Wasser und schmilzt bei 280° unter Abgabe von Sauerstoff zu einer durchsichtigen Masse, um sich bei beginnender Rotglut zu durch Wasser ausziehbarem

[1] Jäger und Krüss, l. c. 2036, 2041.

Kaliumchromat und einem unlöslichen grünen, aus arsensaurem Chromoxyd bestehenden Pulver, wohl im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} OK \\ O\,AsO.CrO_2.O.CrO_2.OK \\ OH \\ \\ OH \\ O\,AsO.CrO_2.O.CrO_2.OK \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} O\diagdown \\ O\,AsO\cdot\!\!>Cr \\ O\diagup \\ \\ O\diagdown \\ O\,AsO\cdot\!\!>Cr \\ O\diagup \end{array} + \begin{array}{l} \quad\diagup OK \\ CrO_2 \\ \quad\diagdown OK \\ \\ \quad\diagup OK \\ CrO_2 \\ \quad\diagdown OK \end{array} + H_2O + O_3,$$

zu zersetzen. —

Der wasserfreie Körper ist dann die dem Arsensäureanhydrid entsprechende Anhydroverbindung

$$\begin{array}{l} OK \\ OAsO.CrO_2.O.CrO_2.OK \\ \quad >O \\ OAsO.CrO_2.O.CrO_2.OK \\ OK \end{array}.$$

Es bleibt noch kurz zu erörtern, aus welchem Grunde der wasserhaltigen Verbindung nicht die Konstitution

$$\begin{array}{l} \quad O.CrO_2.OK \\ OAsO.CrO_2.OK \\ \quad OH \end{array}$$

zugeschrieben wird:

Eine derartige Annahme würde erstens zur Voraussetzung haben, dafs bei der Einwirkung von Arsensäure auf Kaliumbichromat der Eingriff zwischen den beiden Chromsäureresten erfolgt:

$$\begin{array}{c} KO-CrO_2-O-As-O-CrO_2-OK \\ OO \\ H \end{array}$$

und nicht beim Kaliatom, was höchst unwahrscheinlich ist.

Sodann spricht gegen die Möglichkeit dieser Konstitution der Umstand, dafs die Verbindung nicht die Farbe des Monochromats, sondern des Dichromats, in dem ja die beiden Chromsäurereste gleichfalls zusammenhängen, hat, dafs ferner aus Arsensäure und Kaliummonochromat zunächst stets Bichromat gebildet wird und dafs schliefslich, wie gesagt, die Darstellung einer bei Annahme dieser Konstitution jedenfalls möglichen, den MoO_3 haltigen Körpern analogen Verbindung

$$\begin{array}{l} \quad O.CrO_2.OK \\ OAsOH \\ \quad OH \end{array}$$

nicht gelang.

Ebensowenig ist es nun möglich bei

Einwirkung von 3 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4

eine den bekannten Körpern

$$\begin{matrix} & O.MoO_2.O.MoO_2.O.MO_2.OR \\ OAsOH & \\ & OH \end{matrix}$$

entsprechende, chromsäurehaltige Verbindung darzustellen: Auch hierbei krystallisiert zuerst $K_2Cr_2O_7$, sodann $2K_2O, As_2O_5, 4CrO_3$ aus der Lösung aus.[1]

B. Ammonhaltige Verbindungen.

Die Einwirkung von 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$

$$((NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 2CrO_3)$$

verläuft vollständig entsprechend dem Versuch mit der Kaliverbindung: Auch hier bildet sich, allerdings erst bei äufserst starker Konzentration der Lösung, zunächst Ammoniumbichromat, sodann aus der syrupösen, stark arsensäurehaltigen Mutterlauge in tiefroten glänzenden prismatischen Krystallen die neue Verbindung

$$2(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3 + H_2O \text{ (oder wasserfrei).}$$

Berechnet für:		Gefunden: 1.	2.	3.	Berechnet für:	
$2(NH_4)_2O$	13.79	13.61	13.45		14.13	$2(NH_4)_2O$
As_2O_5	30.59	33.77[2]	33.82	32.38	31.25	As_2O_5
$4CrO_3$	53.32	52.24	52.30		54.62	$4CrO_3$
H_2O	2.39					

Verhalten gegen Wasser und Arsensäure entsprechen vollständig demjenigen der Kaliverbindung: Auch hier entweicht ferner unter 100° kein Wasser, bei 150° beginnt, ohne dafs Ammoniak fortgeht, unter Dunkelfärbung Reduktion des Körpers, bei 175° erfolgt Vergasung unter Bildung einer grauen in Wasser vollständig unlöslichen Masse von arsensaurem oder arsenigsaurem Chromoxyd.

Der Verbindung kommt also jedenfalls die Konstitution

$$\begin{matrix} & O.CrO_2\ O.CrO_2.ONH_4 \\ O\,AsOH & \\ & ONH_4 \end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix} OAs\begin{matrix}O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ ONH_4\end{matrix} \\ \quad >O \\ OAs\begin{matrix}ONH_4 \\ O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4\end{matrix} \end{matrix}$$

zu. —

---

[1] Aus 1 Mol. K_2CrO_4 und 1 Mol. As_2O_5 bildet sich $K_2Cr_2O_7$ und KH_2AsO_4 ebenso aus $K_2Cr_2O_7$ und $2KH_2AsO_4$ $(2K_2O,\ 2CrO_3,\ As_2O_5)$.

[2] Der Überschufs an Arsensäure ist durch nicht vollständige Entfernbarkeit der sirupösen Mutterlauge, gleichgültig ob dies durch Centrifugieren der zerriebenen Krystalle oder durch Abpressen zwischen Asbestpapier geschieht (gewöhnliches Papier bewirkt Reduktion) bedingt.

Im Gegensatz zu diesem Resultate war der Verlauf der Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. $NH_4H_2AsO_4$ n anderer als bei Anwendung der Kaliverbindung:

Aus der tiefrot gefärbten, stark eingeengten Lösung bildete sich var auch schliefslich die Verbindung $2(NH_4)_2O, As_2O_5, 4CrO_3 + aq.$

	Berechnet für:	gefunden:		
$2(NH_4)_2O$	13.79	13.29	13.70	13.99
As_2O_5	30.59	30.61	—	—
$4CrO_3$	53.82	52.72	—	—
H_2O	2.39	—	—	—

ber vorher nicht Ammoniumdichromat, sondern in rosettenförmigen ggregaten vereinigte, schöne, stark lichtbrechende prismatische Kry- talle von der Zusammensetzung

$$3(NH_4)_2O, As_2O_5, 8CrO_3.$$[1]

	Berechnet für:	gefunden:	
$3(NH_4)_2O$	13.11	12.85	12.82
As_2O_5	19.33	20.42	20.33
$8CrO_3$	67.56	66.61	66.77

Eigenschaften und Konstitution der Verbindung $3(NH_4)_2O, As_2O_5, 8CrO_3$.

Die neue Verbindung kann kein Doppelsalz von Ammonium- rsenat und -tetrachromat sein, da sie in diesem Falle 2 Mol. Kon- titutionswasser enthalten müfste

$$3(NH_4)_2O, 2H_2O, As_2O_5, 8CrO_3 = (NH_4)_2O, 2H_2O, As_2O_5 + 2(NH_4)_2O, 8CrO_3 = 2[NH_4H_2AsO_4 + (NH_4)_2O, 4CrO_3].$$

Berücksichtigt man, dafs sie sich unter denselben Versuchs- edingungen wie der Körper

```
    ONH4
OAsOH
    O.CrO2.O.CrO2.ONH4
```

ildet, so liegt nichts näher, als ihr die Konstitution

```
    ONH4
OAsO.CrO2.O.CrO2.ONH4
    O.CrO2.O.CrO2.ONH4
```

zuzuschreiben: Das saure Ammoniumarsenat besitzt nicht nur die Fähigkeit, sich mit einem Mol. $HO.Cr_2O_5.ONH_4$ zu kondensieren, sondern vermag noch mit einem zweiten zusammen zu treten.[2]

---

[1] Der Körper ist jedenfalls, wie aus der bei erhöhter Temperatur ein- retenden Gewichtsabnahme hervorgeht, wasserfrei.

[2] Das Nichtentstehen der Kaliumverbindung unter entsprechenden Bedin- gungen hat entweder in Löslichkeitsverhältnissen seinen Grund oder ist darauf

Man könnte den Körper Diammoniumdichromarsenat benennen.—

Beim Umkrystallisieren desselben aus Wasser mufs selbstverständlich eine von derjenigen der Verbindung $2R_2O$, As_2O_5, $4CrO_3$ abweichende Zersetzung eintreten: Hier würde im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} ONH_4 & & HOH & OH \\ OAsO.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 & + & HOH = & O\,AsOH + NH_4O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \\ O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 & & HOH & OH \end{matrix}$$
$$+ HO.CrO_2.OCrO_2.ONH_4$$

die Reaktion verlaufen, wenn das Ammoniumhydrodichromat in festem Zustande beständig wäre; da dies nicht der Fall ist, bildet sich zunächst, wie folgt:

$$3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 8CrO_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_4 + 3(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2CrO_3$$

Ammoniumbichromat, welches auskrystallisiert, und erst nach genügender Anreicherung an Arsensäure krystallisiert aus der Mutterlauge die Verbindung $2(NH_4)_2O$, As_2O_5, $4CrO_3$, so dafs sich das Gesamtresultat durch die Gleichung

$$2[3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3] + H_2O = 2(NH_4)_2O,\ H_2O,\ As_2O_5,\ 4CrO_3$$
$$+ 4(NH_4)_2Cr_2O_7 + 4CrO_3$$

darstellen läfst.

Bei erhöhter Temperatur verhält sich der Körper ähnlich dem Monoammoniumdichromarsenat: Ohne Entweichen von NH_3 tritt bereits bei 238°, unter Bildung eines grauen Pulvers, wohl in folgender Weise

$$3(NH_4)_2O,\ As_2O_5,\ 8CrO_3 = \underbrace{As_2O_5,\ Cr_2O_3}_{\text{arsensaures Chromoxyd}} + 3Cr_2O_3 + 12H_2O + 6N$$

Verpuffung ein. —

Aus den bereits gegebenen Auseinandersetzungen folgt ohne weiteres, dafs die Konstitution

$$\begin{matrix} & O.CrO_2.ONH_4 \\ O\,AsO.CrO_2.ONH_4 \\ & O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{matrix}$$

für die neue Verbindung ausgeschlossen erscheint! Aber auch die noch in Betracht zu ziehende Formel

---

zurückzuführen, dafs die an das Arsenatom gebundene Hydroxylgruppe, die, wie erörtert, durch basische Reste nicht mehr ersetzbar ist, wohl noch durch den sauren Rest — $O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4$, nicht aber durch — $O.CrO_2.O.CrO_2.OK$ vertreten werden kann, welcher entsprechend der Basizität des Kaliums weniger sauer ist. Derartige Unterschiede zwischen Kalium- und Ammoniumverbindungen treten ja auch bei der Existenzfähigkeit der reinen Phosphate der Metalle zutage! — Versucht man durch Umsetzen des Körpers $3(NH_4)_2O$, As_2O_5, $8CrO_3$ mit K_2SO_4 zu der entsprechenden Kaliverbindung zu gelangen, so erhält man nur $K_2Cr_2O_7$ und $KHSO_4$.

$$\begin{matrix} & ONH \\ OAsONH_4 & \\ & O.CrO_2.O.CrO_2.O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 \end{matrix}$$

st, da, wie bei der Kaliverbindung gezeigt, ein Ersatz des an Arsen ;ebundenen Hydroxylwasserstoffatoms durch Alkali unmöglich war ınd Pentachromate, denen ein derartiger Körper entsprechen würde, ıicht bekannt sind, nicht möglich.

Dafs für die Existenz der Verbindung, wie dies die angeıommene Formel

$$OAs^{ONH_4}_{(O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4)_2}$$

'oraussetzt, die Bindung der Gruppe $-O.NH_4$ an das Arsenatom ıotwendig ist, geht ferner daraus hervor, dafs es nicht gelingt, durch 3ehandeln derselben mit 2 Mol. CrO_3 zu dem Körper

$$OAs(O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4)_3$$

:u gelangen: hierbei tritt stets ein vollständiger Zerfall ein.

C. Natronhaltige Verbindungen.

Dieselben konnten, als in analoger Weise gearbeitet wurde, vegen ihrer ungemeinen Löslichkeit nicht krystallisiert erhalten verden — auch die Chromate des Natriums sind sehr löslich. Doch ;elingt es, aus den entstehenden tiefrot gefärbten Lösungen zu den ›eschriebenen Kaliverbindungen zu gelangen: So erhält man z. B. ıus dem Reaktionsprodukt zwischen 1 Mol. CrO_3 und 1 Mol. NaH_2AsO_4 lurch Umsetzen mit K_2SO_4 das mit 3 Mol. H_2O krystallisierende Ionokaliumdichromarsenat $2K_2O$, As_2O_5, $4CrO_3 + 3H_2O$, dessen Kon·titution vielleicht durch die Formel

$$_2\left(HO)As^{OH}_{OK}OCrO_2.O.CrO_2.OK\right)$$

ntsprechend dem von mir früher[1] aufgefundenen $KH_2AsO_4 + H_2O$ ›der

$$_2\left(HO)As^{OH}_{OK}OH\right)$$

u denken ist.

[1] Vergl. *diese Zeitschr.* 2, 398.

II. Abschnitt.

Verbindungen, die Phosphorsäure und Chromsäure enthalten.

Es wurden erhalten aus

a) 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ und 1 Mol. P_2O_5: $K_2Cr_2O_7$ und $2K_2O, P_2O_5, 4CrO_3, H_2O$
b) 1 „ „ „ 1.5 „ „ nur $2K_2O, P_2O_5, 4CrO_3, H_2O$
c) 1 „ $(NH_4)_2Cr_2O_7$ „ 1 „ „ } nur $3(NH_4)_2O, P_2O_5, 8CrO_3, H_2O$
d) 1 „ $NH_4H_2PO_4$ „ 1 „ CrO_3 }

a) und b) $2K_2O, P_2O_5, 4CrO_3, H_2O$: dunkelrote, glänzende, lichtbrechende Krystalle vom rhomboedrischem Habitus.

Berechnet für:		Gefunden: 1.	2.	3.
$2K_2O$	25.06	25.79	25.14	—
P_2O_5	18.93	19.84	19.76	—
$4CrO_3$	53.60	52.88	53.38	53.40
H_2O	2.41	—	—	—

Der Körper zerfällt beim Umkrystallisieren aus Wasser wieder in Kaliumbichromat und freie Phosphorsäure und bildet sich gleichfalls, sobald eine genügende Menge der letzteren entstanden ist, wieder aus der Lösung zurück, kann also aus überschüssiger Phosphorsäure unzersetzt umkrystallisiert und aus $K_2Cr_2O_7$ und einem solchen (Versuch b) direkt erhalten werden.

Eigenschaften und Bildung weisen also wieder auf die Formel

OK
OPOH
O.CrO_2.O.CrO_2.OK

hin.[1]

c) und d) $3(NH_4)_2O, P_2O_5, 8CrO_3, H_2O$: rosettenförmig angeordnete tief dunkelrote Krystallaggregate.

Berechnet für:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.
$3(NH_4)_2O$	13.96	13.81	13.81	14.49	13.49
P_2O_5	12.71	12.46	12.99	13.22	12.28
$8CrO_3$	71.73	71.89	71.46	71.35	—
H_2O	1.61	—	—	—	—

Abweichend von den Ergebnissen bei den entsprechenden Arsenverbindungen entsteht hier lediglich die Verbindung

ONH_4
OAsO.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4 oder $_2$(HO)As ONH_4 / $(O.Cr_2O_7.ONH_4)_2$
O.CrO_2.O.CrO_2.ONH_4

und nicht ein Körper $2(NH_4)_2O, P_2O_5, 4CrO_3, H_2O$, was wohl auf Löslichkeitsverhältnisse derselben zurückzuführen sein wird.[2]

---

[1] $KH_2PO_4 + K_2Cr_2O_7$ giebt die unveränderten Salze.

[2] Auch anderweitige Versuche, denselben zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

Eigenschaften und Verhalten entsprechen dem der analogen
·senverbindung, nur wird hier wegen der Löslichkeit von $2(NH_4)_2O$,
O_5, $4CrO_3$ beim Umkrystallisieren aus Wasser neben Ammonium-
:hromat, Phosphorsäure und Chromsäure die ursprüngliche
·rbindung zurückgebildet.

Die direkte Synthese aus

$$\text{Mol. } H_3PO_4,\ 4 \text{ Mol. } CrO_3,\ 2 \text{ Mol. } NH_3 \text{ und } 1 \text{ Mol. } NH_4H_2PO_4 = 3(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8CrO_3 + 2H_3PO_4$$

io bei einem Überschufs an Phosphorsäure liefert den gesuchten
5rper

$$OP{}^{ONH_4}_{(OCrO_2.O.CrO_2.ONH_4)_2}$$

ne Bildung anderer Produkte in ausgezeichneter Ausbeute.[1]

Unter den geschilderten Versuchsbedingungen werden also die
sher unbekannten[2] Körper

$$2R_2O,\ X_2O_5,\ 4CrO_3 \text{ und } 3R_2O,\ X_2O_5,\ 8CrO_3$$

halten, die, wie eingangs auseinandergesetzt, in der That eine
it einfachere Zusammensetzung als Arsen- bezw. Phosphorwolfra-
ate und -molybdate aufweisen, sich, wie erörtert, auf bekannte
·rbindungsformen der Chromsäure zurückführen und sich als Kon-
nsationsprodukte von Phosphaten oder Arsenaten mit Chromaten
trachten lassen: Sie von entsprechend zusammengesetzten „kom-
·xen" Säuren $2H_2O$, X_2O_5, $4CrO_3$ oder $3H_2O$, X_2O_5, $8CrO_3$ abzu-
ten ist, wie aus den gegebenen Darlegungen ersichtlich, gänzlich
nötig und gelang es auch nicht, durch Behandeln von 1 Mol.
O_5 oder As_2O_5 mit 4, 8 oder mehr Mol. CrO_3 zu Verbindungen
gelangen, welche nur die beiden Säuren enthalten.

---

[1] Auch hier gelang es nicht aus $OP{}^{ONH_4}_{(OCr_2O_7ONH_4)_2}$ und $2CrO_3$ eine Ver-
dung $OP(OCr_2O_7ONH_4)_3$ darzustellen. Ebensowenig ist es möglich, aus
$(NH_4)_2O$, P_2O_5, $8CrO_3$ und K_2SO_4 eine entsprechende Kaliverbindung zu
alten.

[2] Nach Abschlufs dieser Arbeit, deren Erscheinen erst nach der Promotion
ines Mitarbeiters möglich war, beschrieb M. Blondel, *Compt. rend.* **118**, 194
he Referat, *diese Zeitschr.* **6**, 4) die beiden Verbindungen P_2O_5, $8CrO_3$, $3K_2O$
l P_2O_5, $4CrO_3$, $2K_2O$, H_2O, die er durch Versetzen des Gemisches beider
ıren mit K_2CO_3, also auf ganz anderem Wege als wir, herstellte, und daher
Salze besonderer komplexer Säuren betrachtet. Der zuerst genannte Körper
rde von uns nicht erhalten. — Auf die Existenz der entsprechenden Arsen-
bindungen habe ich übrigens schon früher hingewiesen (*diese Zeitschr.* **2**, 387).

Für die beschriebenen Verbindungen vom Typus $3R_2O, X_2O_5, 8XO_3$ giebt es meines Wissens unter den sog. „komplexen" Verbindungen keine Analoga: dagegen existieren solche, die der zweiten Form $2R_2O, X_2O_5, 4XO_3$ entsprechen!

Es sind dies die von mir früher beschriebenen Körper

$2R_2O, V_2O_5, 4WO_3$ ($R = K, NH_4$, Na, Ag, $R^{II} = Ba$)[1]

$2(NH_4)_2O, V_2O_5, 4MoO_3$[2]

$2R_2O, As_2O_5, 4MoO_3$ ($R = K, NH_4$)[3]

$2R_2O, P_2O_5, 4MoO_3$ ($R = K, NH_4$).[4]

So wünschenwert es nun für den ersten Augenblick auch erscheinen mag, in die grofse Zahl der „komplexen" Verbindungen dadurch eine Klassifizierung hineinzubringen, dafs man derartigen Körpern von analoger Zusammensetzung auch eine analoge Struktur zuschreibt, so verfehlt scheint mir doch dies dem Anschein nach von anderer Seite[5] befolgte Bestreben der Generalisierung zu sein.

Schon die äufsere Beschaffenheit der Glieder dieser Gruppe spricht hier gegen eine derartige Annahme: Phosphor- und Arsenchromate sind ebenso wie Vanadinwolframate ausgezeichnet, Vanadinmolybdate weniger gut krystallisierende Verbindungen, Arsen- und Phosphormolybdate zum Teil amorph oder mikrokrystallinisch.

Für die letztgenannten habe ich ferner früher gezeigt,[6] dafs ihnen sowohl die Konstitution

$$X\begin{cases} O.MoO_2.O.MoO_2.OR \\ OH \\ OR \end{cases} \quad \text{als auch} \quad OX\begin{cases} O.MoO_2.OR \\ O.MoO_2.OR \\ OH \end{cases}$$

zukommen kann, dafs sie sogar höchst wahrscheinlich in beiden Formen existieren können; die wolfram- und vanadinsäurehaltigen müssen — es sei hier auf die in anderen Mitteilungen gegebenen ausführlichen Beweise[7] nur verwiesen — jedenfalls die dreifache Molekularformel $6R_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$ haben; die chromsäurehaltenden besitzen, wie erörtert wohl sicher die Konstitution

$$OX\begin{cases} O.CrO_2.O.CrO_2.OR \\ OH \\ OR \end{cases},$$

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1507 ff.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 1173 ff.

[3] *Diese Zeitschr.* **2**, 346, 393.

[4] *Diese Zeitschr.* **4**, 289, **6**, 28.

[5] Vergl. Kehrmann, *diese Zeitschr.* **4**, 143, 144.

[6] *Diese Zeitschr.* **2**, 393, 394.

[7] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1510 ff.

.rz die in den einleitenden Worten dieser Arbeit hervorgehobene ›hängigkeit der Natur des zusammengesetzten Körpers, hier $2R_2O$, $_2O_5$, $4MXO_3$, ~~von der Art~~ und Natur der sauren Salze, welche die ure XO_3 und X_2O_5 jede für sich zu bilden imstande ist, kommt ›erall zum Ausdruck.

Es erscheint hier jedoch der Ort, noch einmal kurz auf die iher besprochenen Wolfram- und Molybdänvanadate zurückzu- mmen: Bei der Untersuchung derselben liefsen sich die in den zten Arbeiten gewonnenen einfachen Ergebnisse nicht entfernt raussehen! Beide Klassen von Verbindungen wurden[1] als Doppel- ze, d. h. als Molekularverbindungen zweier Salze von Säuren un- icher Konstitution, die sich nach den damaligen Erfahrungen nicht ›mistisch betrachten liefsen, aufgefafst! Jetzt ist das letztere jedoch ne weiteres möglich.

Bei den Wolframvanadaten kann man folgende drei Haupt- pen unterscheiden:

$_2O, 6WO_3, 3V_2O_5$	$4R_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$	$6R_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$

› betrachtet wurden als:

$_2O,2WO_4)+2R_2O,3V_2O_5$	$3(R_2O,4WO_3)+R_2O,3V_2O_5$	$5R_2O,12WO_3+R_2O,3V_2O_5$
wolframsesquivanadat[2]	Metawolframtrivanadat[3]	Parawolframtrivanadat[4]

:zt betrachtet werden können als:

$OV\genfrac{}{}{0pt}{}{OR}{OH}$	$OV\genfrac{}{}{0pt}{}{OR}{OH}$	$OV\genfrac{}{}{0pt}{}{OR}{OH}$
$>O$	$>O$	$>O$
$V(OWO_2.OR)_3$	$OV\ OWO_2.O.WO_2.OR$	$V(OWO_2.OR)_3$
$>O$	$>O$	$>O$
$OV\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OR}$	$OV(OWO_2.OWO_2.OR)_2$	$OV\genfrac{}{}{0pt}{}{OWO_2.OR}{OWO_2.OWO_2.OR.}$

ie Molybdänverbindungen weisen, was mit den anderweits gemachten fahrungen übereinstimmt, noch weit einfachere Formen auf:

---

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 20; 2, 318.

[2] Wird durch Säuren gefällt.

[3] Wird durch Säuren nicht gefällt.

[4] Die Formel der Parawolframate $5R_2O$, $12WO_3$ läfst sich zerlegen in $_2O, 2WO_3)+R_2O, 4WO_3$. Der letztere Komponent verhält sich dann wie ein tra-, nicht wie ein Metawolframat, da die Verbindung durch Säuren gleich- ls unter Abscheidung von WO_3 zersetzt wird. (Vergl. *Ber.* 23, 1510 und iese *Zeitschr.* 6, 11.)

Nun ist

$$2K_2O,\ As_2O_5,\ 2SO_3 + 2H_2O = K_2O,\ H_2O,\ 2SO_3 + K_2O,\ 2H_2O,\ As_2O_5 = 2[KHSO_4 + KH_2AsO_4],$$

d. h. die neue Verbindung kann als Doppelsalz des nach der letzten Gleichung entstehenden sauren Kaliumsulfats mit Monokaliumarsenat betrachtet werden und seine Bildung unter den genannten Versuchsbedingungen erscheint dann ohne weiteres verständlich.

Aber es sind doch gewisse Umstände vorhanden, die gegen diese Auffassung des Körpers als Molekularverbindung sprechen, auf die später zurückgekommen werden soll; hier sei nur hervorgehoben, daſs er, wie aus der Abscheidung des sauren Kaliumsulfats bei seiner Entstehung folgt, bei Überschuſs von Arsensäure gebildet wird und beim Umkrystallisieren nach der Gleichung

$$KH_2AsO_4 + KHSO_4 = K_2SO_4 + H_3AsO_4$$

zerfällt, bis genügende Anreicherung der Mutterlauge an Arsensäure die Rückbildung der Verbindung veranlaſst.

Einwirkung von 2 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 ($K_2O,\ As_2O_5,\ 2SO_3$).

Hierbei entstand weder ein den Molybdaten $K_2O, X_2O_5, 2MoO_3$ noch den unter denselben Versuchsbedingungen sich bildenden oben beschriebenen Chromaten entsprechend zusammengesetzter Körper.

Aus	Entsteht	
a) 2 Mol. NaH_2AsO_4 + 1 Mol. H_2SO_4	$NaHSO_4$	$2Na_2O,\ As_2O_5,\ 2SO_3,\ 3H_2O$ = $NaHSO_4 + NaH_2AsO_4$
b) 2 Mol. NaH_2AsO_4 + 2 Mol. H_2SO_4		
a) 2 Mol. $NH_4H_2AsO_4$ + 1 Mol. H_2SO_4	in der Mutterlauge verbleibendes, sehr lösliches NH_4HSO_4	$2(NH_4)_2O, As_2O_5, 2SO_3.3H_2O$ = $NH_4HSO_4 + NH_4H_2AsO_4$
b) 2 Mol. $NH_4H_2AsO_4$ + 2 Mol. H_2SO_4	giebt bei sehr starker Konzentration nur NH_4HSO_4	

›ndern nach dem Eindampfen eines Gemenges von 100 g KH_2AsO_4 nd 55.44 g H_2SO_4 auf ca. 200 ccm eine weifse Krystallmasse, die mit ›viel Wasser aufgenommen, dafs eine kalt gesättigte Lösung vor-g, bei langsamem Verdunsten über konzentrierter H_2SO_4 lange. ine, verwachsene Nadeln von der Zusammensetzung

$$5K_2O,\ As_2O_5,\ 8SO_3,\ 6H_2O$$

gab.

Berechnet für:		gefunden:			
		1. Darstellung		2. Darstellung	
$5K_2O$	32.46	32.32		32.73	
As_2O_5	15.89	16.30	16.33	16.48	16.51
$8SO_3$	44.19	43.99	44.46	43.95	43.99
$6H_2O$	7.46	—	—	—	—

Die Mutterlauge enthält einen beträchtlichen Überschufs an rsensäure.

Da hier

$$5K_2O,\ As_2O_5,\ 8SO_3,\ 6H_2O = 2(KH_2AsO_4 + 4KHSO_4)$$

t, so kann der Körper wieder als Doppelsalz, welches nach der Gleichung

$$5KH_2AsO_4 + 5H_2SO_4 = 4H_3AsO_4 + \underbrace{KH_2AsO_4 + 4KHSO_4} + H_2SO_4$$

ıtsteht, betrachtet werden.

Er zerfällt beim Umkristallisieren wie folgt:

$$KH_2AsO_4 + 4KHSO_4 = K_2SO_4 + 3KHSO_4 + H_3AsO_4.$$

Analysenergebnisse					Verhalten beim Umkrystallisieren
Berechnet:		Gefunden: a.	Gefunden: b.		
Na_2O	21.83	21.62	21.59	21.61	Zuerst Na_2SO_4, also
s_2O_5	40.49	40.56	40.73	40.09	$NaHSO_4 + NaH_2AsO_4$
SO_3	28.17	28.33	28.61	28.98	$= Na_2SO_4 + H_3AsO_4$
H_2O	9.51	9.41	9.17	9.32	dann die Verbindung zurück.

Berechnet:		Gefunden:		
$(NH_4)_2O$	18.98	18.62	18.62	Giebt zunächst die Verbindung zurück, dann eine stark sauer reagierende Mutterlauge, welches Verhalten jedenfalls durch die ungemein starke Löslichkeit von NH_4HSO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ bedingt ist.
s_2O_5	41.98	41.51	41.18	
SO_3	29.19	28.76	28.68	
H_2O	9.85	—	—	

Nun ist

$$2K_2O,\ As_2O_5,\ 2SO_3 + 2H_2O = K_2O,\ H_2O,\ 2SO_3 + K_2O,\ 2H_2O,\ As_2O_5$$
$$= 2[KHSO_4 + KH_2AsO_4],$$

d. h. die neue Verbindung kann als Doppelsalz des nach der letzten Gleichung entstehenden sauren Kaliumsulfats mit Monokaliumarsenat betrachtet werden und seine Bildung unter den genannten Versuchsbedingungen erscheint dann ohne weiteres verständlich.

Aber es sind doch gewisse Umstände vorhanden, die gegen diese Auffassung des Körpers als Molekularverbindung sprechen, auf die später zurückgekommen werden soll; hier sei nur hervorgehoben, daſs er, wie aus der Abscheidung des sauren Kaliumsulfats bei seiner Entstehung folgt, bei Überschuſs von Arsensäure gebildet wird und beim Umkrystallisieren nach der Gleichung

$$KH_2AsO_4 + KHSO_4 = K_2SO_4 + H_3AsO_4$$

zerfällt, bis genügende Anreicherung der Mutterlauge an Arsensäure die Rückbildung der Verbindung veranlaſst.

Einwirkung von 2 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 (K_2O, As_2O_5, $2SO_3$).

Hierbei entstand weder ein den Molybdaten $K_2O, X_2O_5, 2MoO_3$ noch den unter denselben Versuchsbedingungen sich bildenden oben beschriebenen Chromaten entsprechend zusammengesetzter Körper.

Aus	Entsteht	
a) 2 Mol. NaH_2AsO_4 + 1 Mol. H_2SO_4 b) 2 Mol. NaH_2AsO_4 + 2 Mol. H_2SO_4	$NaHSO_4$	$2Na_2O, As_2O_5, 2SO_3, 3H_2O$ = $NaHSO_4 + NaH_2AsO_4$
a) 2 Mol. $NH_4H_2AsO_4$ + 1 Mol. H_2SO_4	in der Mutterlauge verbleibendes, sehr lösliches NH_4HSO_4	$2(NH_4)_2O, As_2O_5, 2SO_3, 3H_2O$ = $NH_4HSO_4 + NH_4H_2AsO_4$
b) 2 Mol. $NH_4H_2AsO_4$ + 2 Mol. H_2SO_4	giebt bei sehr starker Konzentration nur NH_4HSO_4	

ndern nach dem Eindampfen eines Gemenges von 100 g KH_2AsO_4 ıd 55.44 g H_2SO_4 auf ca. 200 ccm eine weifse Krystallmasse, die mit viel Wasser aufgenommen, dafs eine kalt gesättigte Lösung vorg, bei langsamem Verdunsten über konzentrierter H_2SO_4 lange, ine, verwachsene Nadeln von der Zusammensetzung

$$5K_2O,\ As_2O_5,\ 8SO_3,\ 6H_2O$$

gab.

Berechnet für:		gefunden: 1. Darstellung		2. Darstellung	
$5K_2O$	32.46	32.32		32.73	
As_2O_5	15.89	16.30	16.33	16.48	16.51
$8SO_3$	44.19	43.99	44.46	43.95	43.99
$6H_2O$	7.46	—	—	—	—

Die Mutterlauge enthält einen beträchtlichen Überschufs an rsensäure.

Da hier

$$5K_2O,\ As_2O_5,\ 8SO_3,\ 6H_2O = 2[KH_2AsO_4 + 4KHSO_4]$$

t, so kann der Körper wieder als Doppelsalz, welches nach der Gleichung

$$5KH_2AsO_4 + 5H_2SO_4 = 4H_3AsO_4 + \underbrace{KH_2AsO_4 + 4KHSO_4} + H_2SO_4$$

ıtsteht, betrachtet werden.

Er zerfällt beim Umkristallisieren wie folgt:

$$KH_2AsO_4 + 4KHSO_4 = K_2SO_4 + 3KHSO_4 + H_3AsO_4.$$

Analysenergebnisse					Verhalten beim Umkrystallisieren
Berechnet:		Gefunden: a.	b.		
Na_2O	21.83	21.62	21.59	21.61	Zuerst Na_2SO_4, also $NaHSO_4 + NaH_2AsO_4 = Na_2SO_4 + H_3AsO_4$ dann die Verbindung zurück.
As_2O_5	40.49	40.56	40.73	40.09	
SO_3	28.17	28.33	28.61	28.98	
H_2O	9.51	9.41	9.17	9.32	
Berechnet:		Gefunden:			
$(NH_4)_2O$	18.98	18.62		18.62	Giebt zunächst die Verbindung zurück, dann eine stark sauer reagierende Mutterlauge, welches Verhalten jedenfalls durch die ungemein starke Löslichkeit von NH_4HSO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ bedingt ist.
As_2O_5	41.98	41.51		41.18	
SO_3	29.19	28.76		28.68	
H_2O	9.85	—		—	

existiert, konnte nur eine Verbindung

$$5K_2O, As_2O_5, 8SO_3, 6H_2O$$

erhalten werden.

Die Auffassung dieser Körper als Doppelsalze

$$RHSO_4 + RH_2XO_4 \text{ und } 4RHSO_4 + RH_2AsO_4$$

geschah in konsequenter Durchführung der für die chromsäurehaltigen Verbindungen entwickelten Ansichten: Wie diese nicht als Doppelsalze von sauren Phosphaten, bezw. Arsenaten und Chromaten betrachtet wurden, weil es an dem erforderlichen Wassergehalt fehlt, mufste hier, wo derselbe genau dem der Komponenten entspricht, das Gegenteil angenommen werden.

Trotz dieser Regelmäfsigkeit im Wassergehalt, scheinen in den beschriebenen Körpern höchst wahrscheinlich jedoch keine Molekularverbindungen vorzuliegen!

In erster Linie wäre, falls letzteres doch zuträfe, zu erwarten, dafs sie durch Zusammenkrystallisieren der Komponenten herstellbar sein müfsten: Dies ist aber, wie bei allen gezeigt, nicht der Fall, vielmehr tritt hierbei stets im Sinne der Gleichung

$$RHSO_4 + RH_2XO_4 = R_2SO_4 + H_3XO_4$$

eine Umsetzung ein und nur wenn von Anfang an ein Überschufs der freien Säure H_3XO_4 zugegen oder genügend derselben gebildet ist, lassen sich die Verbindungen direkt darstellen.

Die beiden Moleküle, deren Konstitution durch die Formeln

$$SO_2\begin{matrix} / OR \\ \\ \backslash OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad OX\begin{matrix} OR \\ (OH)_2 \end{matrix}$$

ausgedrückt zu werden pflegt, können also als solche nebeneinander gar nicht bestehen, also auch nicht unverändert durch eine zwischen den geschlossenen Molekülen wirkende Kraft zu einer Molekularverbindung zusammen gehalten werden: Die Lagerung der Atome in der Verbindung mufs eine andere als in den Komponenten sein!

Die nächstliegende Annahme ist die, dafs die für die Bildung der Verbindungen nötige freie Säure H_3XO_4 eine Kondensation im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} OH \\ OXOH \\ OR \end{matrix} + HOSO_2OR = \begin{matrix} OSO_2.OR \\ OXOH \\ OR \end{matrix} + H_2O$$

herbeiführt, dafs hier also den geschilderten chromsäurehaltigen Verbindungen vollständig entsprechende Körper vorliegen.

Beide bilden sich bei einem Überschufs von Phosphor- bezw. Arsensäure und zeigen gegen Wasser dasselbe Verhalten:

a) 2 Mol. KH_2PO_4 + 1 Mol. H_3PO_4 (top cut off) b) 2 Mol. H_3PO_4 + 1 Mol. K_2SO_4	$2K_2O, P_2O_5, 2SO_3+3H_2O$ = $KHSO_4+KH_2PO_4$	P_2O_5 26.10 26.38 26.12 26.88 $2SO_3$ 29.43 29.07 29.35 29.16 $3H_2O$ 9.92	1) K_2PO_4 (top cut off) 2) Die Verbindung zurück
2 Mol. $NH_4H_2PO_4$ + 1 Mol. H_2SO_4 1	$2(NH_4)_2O, P_2O_5, 2SO_3, 3H_2O$ = $NH_4HSO_4+NH_4H_2PO_4$	Berechnet: Gefunden: $2(NH_4)_2O$ 22.60 22.77 P_2O_5 30.88 31.21 31.10 $2SO_3$ 34.79 35.45 34.88 $3H_2O$ 11.73	Es entsteht: 1) unveränd. Verbindung, 2) bei sehr starker Konzentration der Mutterlauge $(NH_4)_2SO_4$. Es hinterbleibt freie Phosphorsäure.

Aus $KHSO_4+K_2HPO_4$ entsteht K_2SO_4 und KH_2PO_4, $KH_2PO_4+KHSO_4$ geben zunächst K_2SO_4, sodann $2K_2O, P_2O_5, 2SO_3, 3H_2O$.

Tab. 2.

$KHSO_4$	KH_2AsO_4	Doppelverbindung $KH_2AsO_4+KHSO_4$	KH_2PO_4	Doppelverbindung $KH_2PO_4+KHSO_4$
Schmilzt erst bei 315° und giebt dabei nur eine Spur anhängenden Wassers ab. (Gmelin-Kraut 2, 1, 48.)	Eigene Versuche ergaben, dafs bei 150° kein, bei 240° etwa 1 Mol. H_2O entweicht.	0.8525 g verlieren bei 130° 0.13 % H_2O „ 140° 2.47 „ „ „ 150° 4.62 „ „ „ 160° 5.77 „ „ „ 230° 5.77 „ „ Da der Körper 8.59 % = 3 Mol. H_2O enthält, entweicht bei 140° ca. 1 Mol. H_2O	Bleibt bis 204° glänzend (Gmelin-Kraut 2,1,31) Hält das Wasser noch bei 200° zurück. (Graham-Otto 2,3,191)	Bleibt beim Erhitzen bis auf 170° unverändert, schmilzt dann unter Abgabe geringer Mengen Wassers und verliert bei 210° 3.35 % = 1 Mol. H_2O. (Totalgehalt 9.91 % = 3 Mol.).

existiert, konnte nur eine Verbindung

$$5K_2O,\ As_2O_5,\ 8SO_3,\ 6H_2O$$

erhalten werden.

Die Auffassung dieser Körper als Doppelsalze

$$RHSO_4 + RH_2XO_4 \text{ und } 4RHSO_4 + RH_2AsO_4$$

geschah in konsequenter Durchführung der für die chromsäurehaltigen Verbindungen entwickelten Ansichten: Wie diese nicht als Doppelsalze von sauren Phosphaten, bezw. Arsenaten und Chromaten betrachtet wurden, weil es an dem erforderlichen Wassergehalt fehlt, mufste hier, wo derselbe genau dem der Komponenten entspricht, das Gegenteil angenommen werden.

Trotz dieser Regelmäfsigkeit im Wassergehalt, scheinen in den beschriebenen Körpern höchst wahrscheinlich jedoch keine Molekularverbindungen vorzuliegen!

In erster Linie wäre, falls letzteres doch zuträfe, zu erwarten, dafs sie durch Zusammenkrystallisieren der Komponenten herstellbar sein müfsten: Dies ist aber, wie bei allen gezeigt, nicht der Fall, vielmehr tritt hierbei stets im Sinne der Gleichung

$$RHSO_4 + RH_2XO_4 = R_2SO_4 + H_3XO_4$$

eine Umsetzung ein und nur wenn von Anfang an ein Überschufs der freien Säure H_3XO_4 zugegen oder genügend derselben gebildet ist, lassen sich die Verbindungen direkt darstellen.

Die beiden Moleküle, deren Konstitution durch die Formeln

$$SO_2\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad OX{\begin{matrix} OR \\ (OH)_2 \end{matrix}}$$

ausgedrückt zu werden pflegt, können also als solche nebeneinander gar nicht bestehen, also auch nicht unverändert durch eine zwischen den geschlossenen Molekülen wirkende Kraft zu einer Molekularverbindung zusammen gehalten werden: Die Lagerung der Atome in der Verbindung mufs eine andere als in den Komponenten sein!

Die nächstliegende Annahme ist die, dafs die für die Bildung der Verbindungen nötige freie Säure H_3XO_4 eine Kondensation im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} OH \\ OXOH \\ OR \end{matrix} + HOSO_2OR = \begin{matrix} OSO_2.OR \\ OXOH \\ OR \end{matrix} + H_2O$$

herbeiführt, dafs hier also den geschilderten chromsäurehaltigen Verbindungen vollständig entsprechende Körper vorliegen.

Beide bilden sich bei einem Überschufs von Phosphor- bezw. Arsensäure und zeigen gegen Wasser dasselbe Verhalten:

$$\begin{matrix} OH & & OH \\ OXOK & + H_2O = & OXOH \\ OCr_2O_5.OR & & OH + RO.Cr_2O_5.OR \end{matrix}$$

und

$$\begin{matrix} OH & & OH \\ OXOK & + H_2O = & OXOH + RO.SO_2.OR \\ OSO_2.OR & & OH \end{matrix}$$

Bei dieser Annahme würden die Verbindungen sämtlich sein: $O\overset{v}{X}.OH.OR.OSO_2.OR + H_2O$, also 1 Molekül Krystallwasser enthalten, was ja mit der Erfahrung, dafs der gleiche Wassergehalt analog konstituierter Verbindungen nicht abhängt von der Art, sondern der Anzahl der im Molekül vorhandenen Atome durchaus in Einklang steht, aber es ist ebenso gut möglich, dafs im Sinne der Formel

$$\begin{matrix} (OH)_3 \\ XOR \\ OSO_2.OR \end{matrix}$$ [1]

eine direkte Bindung des Wassers im Molekül anzunehmen ist.

Gleichgültig, welche Annahme gemacht wird, stets mufste in den Verbindungen, das Wasser anders gebunden sein, als in den Molekularverbindungen $RH_2XO_4 + RHSO_4$, welche letztere bei erhöhter Temperatur sich so verhalten müfsten, wie die Komponenten einzeln.

Die Kaliverbindungen zeigen nun das in Tabelle 2 auf Seite 293 mitgeteilte Verhalten.

Die Natronverbindung $NaH_2AsO_4 + NaHSO_4$ giebt bis 150° kein Wasser, bei dieser Temperatur 7.17 % = 2 Mol. H_2O ab, während NaH_2AsO_4 nach eigenen Versuchen zwischen 100 und 145° alles Wasser verliert und $NaHSO_4$[2] bei 315° unter Verlust von nur einer Spur Wasser schmilzt.[3]

In den Verbindungen $KH_2AsO_4 + KHSO_4$, sowie $KH_2PO_4 + KHSO_4$ ist das Wasser also lockerer, in der Natronverbindung $NaH_2AsO_4 + NaHSO_4$ fester gebunden als in den Komponenten, was, wie oben erörtert, gegen die Annahme, dafs hier Molekularverbindungen vorliegen, spricht und die Konstitution

---

[1] Oder, was weniger wahrscheinlich,

$$\begin{matrix} OR & \diagup OR \\ OXOS & \lt =O \\ OH & \diagdown (OH)_3 \end{matrix}$$

[2] Nach Gmelin-Kraut 2, 191.

[3] Von einer Untersuchung des Verhaltens der Ammonverbindungen mufste wegen des leichten Entweichens von NH_3 Abstand genommen werden.

$$\begin{matrix} & OSO_2.OR \\ OX & OH \\ & OR \end{matrix}$$

fast zur Gewifsheit erhebt.

Man sollte dann aber erwarten, dafs auch Körper von der Formel

$$OX^{(OSO_2.OR)_2}_{OR}$$

existieren müfsten! Die Darstellung derselben ist bisher nicht gelungen, dagegen läfst sich die Verbindung $5K_2O$, As_2O_5, $8SO_3$ auffassen als

$$As^{(OSO_2.OK)_4}_{OK} + 3H_2O$$

also als Derivat des früher von mir beschriebenen Körpers $As^{(OH)_4}_{OK}$ betrachten.

Ebenso wie die Chromsäure läfst sich also auch die Schwefelsäure mit Phosphorsäure oder Arsensäure und Basen kombinieren und die hierbei entstehenden Verbindungen lassen sich wie jene auf die Form der sauren Chromate auf die der Sulfate zurückführen, entsprechen also vollständig den im Eingang dieser Arbeit gegebenen allgemeinen Gesichtspunkten.

Nach den bisherigen auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen mufste man gerade nur die schwachsauren Anhydride metallischer Elemente wie Wolframtrioxyd, Molybdäntrioxyd der Vereinigung mit anderen Säuren, unter Bildung der sogenannten komplexen Verbindungen, für fähig halten: durch den als möglich nachgewiesen Ersatz jener durch ausgesprochene Säureanhydride, vor allem des Schwefeltrioxyds und durch den nachgewiesenen Zusammenhang zwischen der Natur der erhaltenen Verbindung und derjenigen der sich von der Säure RO_3 ableitenden Salze könnte die hier gestellte Aufgabe als gelöst angesehen werden, wenn es nicht nahe liegen würde, dieselbe noch in anderer Hinsicht zu erweitern!

V. Abschnitt.

Verbindungen, die Salpetersäure und Schwefelsäure enthalten.

Wie Schwefel zum Chrom und Molybdän, verhält sich in vieler Beziehung Stickstoff zu Phosphor und Arsen! Gelänge es nun, in den hier beschriebenen „Arsen- und Phosphorsulfaten" P_2O_5 bezw. As_2O_5 durch N_2O_5 zu ersetzen, so wäre überhaupt jedes der Säure-

anhydride, welche bisher als integrierende Bestandteile komplexer Verbindungen angesehen worden sind, eliminiert und damit so zu sagen der letzte Schritt gethan, diese Körper ihres ungewöhnlichen Charakters zu entkleiden.

In der Litteratur befindet sich bereits ein Hinweis auf die Existenz einer derartigen Verbindung, da es heifst[1]: „Schwefelsaures Kali mit Salpetersäure? Die Lösung von gesättigtem schwefelsauren Kali in warmer Salpetersäure liefert zuerst einige Krystalle von gewässertem halbgesättigten schwefelsaurem Kali und von Salpeter, dann schiefe Säulen von 2.381 spez. Gewicht, bei 150° schmelzend 39.23 % K_2O, 33.29 SO_3, 27.47 $HONO_2$ haltend, also der Formel $K_2.O_2.SO_2.$, $H.O.NO_2$ entsprechend (Rech. 39.71, 26.25).[2]

Der durch das Fragezeichen ausgedrückte Zweifel über Existenz oder Natur dieser Verbindung läfst sich sofort beseitigen: Es ist

$$K_2SO_4, HNO_3 = KHSO_4, KNO_3$$

und es würde dann hier in der That ein den beschriebenen Körpern ganz entsprechender vorliegen.

Derselbe bildet sich aber auch auf ganz analogem Wege wie jene: Bei der

Einwirkung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. KNO_3

in verdünnter Lösung erhält man bei langsamem Verdunsten zuerst unverändertes KNO_3, sodann die von JACQUELAJN beschriebenen Krystalle

$$2K_2O, N_2O_5, 2SO_3, H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:				
$2K_2O$	39.66	39.53	39.80	—	—	—
N_2O_5	22.78	22.14	22.1	—	—	—
$2SO_3$	33.75	34.51	34.03	34.48	34.11	34.39
H_2O	3.79	—	—	—	—	—

Durch

Einwirkung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. NH_4NO_3

erhält man äufserlich gleiche, doch äufserst zerfliefsliche Krystalle der entsprechenden Ammoniumverbindung

$$2(NH_4)_2O, N_2O_5, 2SO_3, H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
$2(NH_4)_2O$	26.66	26.22.	26.30
N_2O_5	27.69	27.68	27.68
$2SO_3$	41.02	41.58	41.60
H_2O	4.63	—	—

---

[1] GMELIN-KRAUT 2, 196.

[2] JACQUELAIN, *Ann. chim. phys.* 70, 317.

Der Reaktionsverlauf, der in der Regel durch die Gleichung

$$2RNO_3 + H_2SO_4 = R_2SO_4 + 2HNO_3 \text{ oder } RNO_3 + H_2SO_4 = RHSO_4 + HNO_3$$

dargestellt wird, vollzieht sich also in verdünnten Lösungen gänzlich anders, etwa wie folgt

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + \underbrace{KNO_3 + KHSO_4}$$

abgesehen davon, dafs unzersetzter Salpeter auskrystallisiert, also auch überschüssige Schwefelsäure in der Lösung verbleibt. —

Die so erhaltenen Doppelverbindungen sind nun ebenso wenig, wie die früher besprochenen als Molekularverbindungen anzusprechen: Sie zersetzen sich beim Umkrystallisieren zunächst in neutrales Sulfat und freie Salpetersäure und krystallisieren erst, wenn nach Ausscheidung des ersteren die Mutterlauge genügend an letzterer angereichert ist, wieder aus, sie können also durch direktes Zusammenkrystallisieren der Komponenten nicht erhalten werden.[1]

Die Kaliumverbindung verliert ohne Abgabe von Salpetersäure bei 180° das gesamte Wasser, sie kann also, da HNO_3 leicht flüchtig, KNO_3 wasserfrei und $KHSO_4$ noch bei 315° beständig ist, weder

$$KNO_3 + KHSO_4 \text{ noch } HNO_3 + KHSO_4$$

sein, sie hat vielmehr die Konstitution

$$\begin{array}{l} \quad OSO_2.OK \\ ONOH \\ \quad OK \end{array}$$

und analog ist die Ammoniumverbindung

$$\begin{array}{l} \quad OSO_2.ONH_4 \\ ONOH \\ \quad ONH_4 \end{array},$$

beide Körper sind also, ebenso wie Phosphor- und Arsensulfate Kondensationsprodukte, die mit Wasser wie folgt zerfallen:

$$\begin{array}{l} \quad OSO_2.OR + H.OH \\ NOH \\ \quad OR \end{array} = \begin{array}{l} \quad OH \\ ONOH + HO.SO_2.OR \\ \quad OR \end{array}$$
$$= O_2NOR + H_2O + RHSO_4:$$

Die Nichtexistenz einer Verbindung $ON{(OH)_2 \atop OR}$ im freien Zustande spricht nicht gegen die hier angenommene Konstitution der Verbindungen: Zwar leiten sich die gewöhnlichen Salze der Salpetersäure von dem Hydrat $NO_2(OH)$ ab, aber es ist auch eine Reihe von Körpern bekannt, die von den theoretisch möglichen

[1] Der Zerfall dieser und der übrigen Verbindungen in wässeriger Lösung wurde durch Dialyse bewiesen. Siehe darüber näheres in der Dissertation des Herrn Mozkin.

die „freie Säure" existiert oder nicht, ist für die Beurteilung der Natur derselben ganz gleichgültig: Sie gehören sämtlich in eine Kategorie!

Hat das eine Säureanhydrid dem anderen gegenüber einen ausgesprochenen basischeren Charakter, so ist unter Zuhülfenahme der Elemente des Wassers — nicht nur bei Gegenwart von Basis — der Zusammentritt beider zu salzartigen Verbindungen möglich, wobei ebenso wie bei der Salzbildung die Minimalzahl der aufgenommenen Moleküle des einen Anteils von dessen basischer Natur abhängig ist.[1]

Nähern sich beide Säureanhydride in ihrem chemischen Charakter, so bedarf es zu ihrem Zusammentritt der Gegenwart von Basis, die entweder den sauren Charakter des einen oder beider abschwächt: so bilden sich Kondensationsprodukte von Säure mit saurem Salz oder von sauren Salzen, deren Anzahl um so gröfser sein wird, je mannichfaltigere Formen die sauren Salze beider Säuren aufweisen.[2] —

Auch das bisweilen beobachtete Ausbleiben von den einzelnen Komponenten zukommenden Reaktionen bei den zusammengesetzten Körpern ist ganz selbstverständlich[3]: durch den Zusammentritt verschiedenartiger Atomgruppen mufs der ursprüngliche Charakter der Säure verdeckt werden. Das beste Beispiel dafür bieten die interessanten von A. ROSENHEIM beschriebenen Vanadinoxalate[4] und die von PÉCHARD kürzlich aufgefundenen Molybdänsulfite,[5] in denen Vanadinsäure und Oxalsäure bezw. Molybdänsäure und schweflige Säure, die sich sonst umsetzen, neben einander existieren, weil in ähnlicher Weise wie bei neutralen Oxalaten und Sulfiten der Säurewasserstoff durch basische Reste ersetzt ist.

---

[1] Wie H_3PO_4 mit einem Atom K, aber nur mit 3 Atomen Ag wohl definierte Salze bildet, verbindet sie sich auch mit mindestens 3, nicht aber mit 2 oder 1 Mol. MoO_3.

[2] Falls es sich um Verbindungen handelt, die sich von zwei analog konstituierten isomorphen Oxyden ableiten, scheinen neben den nach obigen Regeln zustande kommenden Verbindungen noch solche zu existieren, in denen eine isomorphe Vertretung des einen Säureanhydrids durch das andere stattfindet. Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 437—465.

[3] Die Nichtfällbarkeit der WO_3 in gewissen Phosphor- und Arsenwolframaten kommt hier gar nicht in Betracht: Sie läfst sich darauf zurückführen, dafs gewisse Wolframate, z. B. die Metawolframate an und für sich durch Säuren nicht zersetzt werden.

[4] *Diese Zeitschr.* 4, 368.

[5] *Compt. rend.* **116**, 1441, vergl. Referate *Diese Zeitschr.* 4, 243, 244.

Damit ist aber ein bisher fehlender Zusammenhang zwischen der 7. und 5. Gruppe des periodischen Systems geschaffen! Gerade der Umstand, dafs ein dem Körper $KHSO_4 + KJO_3$ entsprechender sich von der Salpetersäure ableitender bisher unbekannt war, ist die Veranlassung dafür gewesen, trotz der Analogie in den Salzformen die Jodsäure nicht mit der Salpetersäure zu vergleichen,[1] vielmehr sie der Metaphosphorsäure näher zu stellen und auf diese Ähnlichkeit auch die Fähigkeit der ersteren sich mit Wolframsäure, Molybdänsäure und Chromsäure verbinden zu können, zurückzuführen[2]: Das ist aber nach den gegebenen Darlegungen gar nicht notwendig, da sie diese Eigenschaft mit allen mehrbasischen Säuren teilt! —

Ein Vergleich der für Phosphor- und Arsenmolybdate und -wolframate vorgeschlagenen Formeln mit denjenigen der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen läfst ohne weiteres die Richtigkeit des in der Einleitung ausgesprochenen Satzes erkennen.

„Bei den sich von Säuren R_2O_5 und RO_3 ableitenden sogenannten komplexen Verbindungen steht deren Zusammensetzung in inniger Abhängigkeit von derjenigen der sauren Salze, die beide Säuren zu bilden imstande sind und von dem mehr oder weniger basischen Charakter des betreffenden Trioxyds."

Eine Durchmusterung der gut durchforschten übrigen „komplexen" Verbindungen zeigt, dafs ähnliche Gesetzmäfsigkeiten auch dort obwalten müssen. —

In chemischer Beziehung kann über die Natur sämtlicher hierher gehörender Körper überhaupt ein Zweifel kaum noch obwalten: Ob

---

vorschlagen und ihn als Doppelsalz von Kaliumhydrosulfat und -jodat ansprechen zu sollen: Dabei war mir entgangen, dafs, wie oben erwähnt, in der wässerigen Lösung nicht ein glatter Zerfall in $KHSO_4$ und KJO_3 eintritt und eine direkte Darstellung aus den Komponenten unmöglich ist. —

Berücksichtigt man, dafs sich das Doppelsalz $KHJ_2O_6 + KCl$ ganz analog verhält, so liegt es nahe, demselben die Konstitution

$$\begin{array}{l} OJ{<}^{OK}_{OH} \\ \quad\;\; \rangle O \\ OJ{<}^{Cl}_{OK} \end{array}$$

zuzuschreiben: Bei Zutritt von Wasser würde Abspaltung von HCl oder KCl eintreten können. Ich komme später auf diese und ähnliche halogenhaltige Verbindungen zurück.

[1] *Journ. pr. Chem.*, N. F., **40**, 308, 309.

[2] ibid. 316.

lie „freie Säure" existiert oder nicht, ist für die Beurteilung der Natur derselben ganz gleichgültig: Sie gehören sämtlich in eine Kategorie!

Hat das eine Säureanhydrid dem anderen gegenüber einen ausgesprochenen basischeren Charakter, so ist unter Zuhülfenahme der Elemente des Wassers — nicht nur bei Gegenwart von Basis — er Zusammentritt beider zu salzartigen Verbindungen möglich, obei ebenso wie bei der Salzbildung die Minimalzahl der aufenommenen Moleküle des einen Anteils von dessen basischer Natur hängig ist.[1]

Nähern sich beide Säureanhydride in ihrem chemischen Charakter, bedarf es zu ihrem Zusammentritt der Gegenwart von Basis, die ntweder den sauren Charakter des einen oder beider abschwächt: bilden sich Kondensationsprodukte von Säure mit saurem Salz ler von sauren Salzen, deren Anzahl um so gröfser sein wird, je annichfaltigere Formen die sauren Salze beider Säuren aufeisen.[2] —

Auch das bisweilen beobachtete Ausbleiben von den einzelnen omponenten zukommenden Reaktionen bei den zusammengesetzten örpern ist ganz selbstverständlich[3]: durch den Zusammentritt verhiedenartiger Atomgruppen mufs der ursprüngliche Charakter der iure verdeckt werden. Das beste Beispiel dafür bieten die intersanten von A. Rosenheim beschriebenen Vanadinoxalate[4] und die von echard kürzlich aufgefundenen Molybdänsulfite,[5] in denen Vanadin.ure und Oxalsäure bezw. Molybdänsäure und schweflige Säure, e sich sonst umsetzen, neben einander existieren, weil in ähnlicher 'eise wie bei neutralen Oxalaten und Sulfiten der Säurewasserstoff ırch basische Reste ersetzt ist.

---

[1] Wie H_3PO_4 mit einem Atom K, aber nur mit 3 Atomen Ag wohl definierte lze bildet, verbindet sie sich auch mit mindestens 3, nicht aber mit 2 oder Mol. MoO_3.

[2] Falls es sich um Verbindungen handelt, die sich von zwei analog kontuierten isomorphen Oxyden ableiten, scheinen neben den nach obigen ·geln zustande kommenden Verbindungen noch solche zu existieren, in denen ie isomorphe Vertretung des einen Säureanhydrids durch das andere stattdet. Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 437—465.

[3] Die Nichtfällbarkeit der WO_3 in gewissen Phosphor- und Arsenwolfraiten kommt hier gar nicht in Betracht: Sie läfst sich darauf zurückführen, ſs gewisse Wolframate, z. B. die Metawolframate an und für sich durch Säuren :ht zersetzt werden.

[4] *Diese Zeitschr.* 4, 368.

[5] *Compt. rend.* **116**, 1441, vergl. Referate *Diese Zeitschr.* 4, 243, 244.

Um die Konstitution dieser Verbindungen unter Benutzung unserer jetzigen Anschauungen über Strukturchemie und Valenz atomistisch zu erklären, bedurfte es nur der Erweiterung bekannter Begriffe: Nicht nur dieselben Säurereste können, wie allseits angenommen, zu kondensierten Säuren zusammentreten, sondern auch verschiedenartige besitzen diese Fähigkeit und der Säurewasserstoff ist nicht nur durch Metalle oder basische Reste, wie bekannt, ersetzbar, sondern auch durch Atomgruppen, die an sich als saure Reste bezeichnet werden müssen. —

Man hat seit Aufstellung des für den Ausbau der anorganischen Chemie so wichtig gewordenen periodischen Systems der Elemente durch das Studium der wechselseitigen Beziehungen von Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen der Elemente viele beachtenswerte Erweiterungen unseres Wissens geschaffen! Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über sogenannte komplexe Verbindungen zeigen, daſs diese Forschungen in anderer Hinsicht zu erweitern sind: Es bedarf einer eingehenden Erforschung des Verhaltens der Salze, vor allen der sauren Salze, sämtlicher Gruppen zu einander, um über die Natur einer Unzahl bisher unaufgeklärter künstlich hergestellter und natürlich vorkommender Verbindungen Aufschluſs zu erhalten.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, Berlin N. 5. März 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1894.

›er die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie iber die gleichzeitige Ermittelung ihres Arsengehaltes.

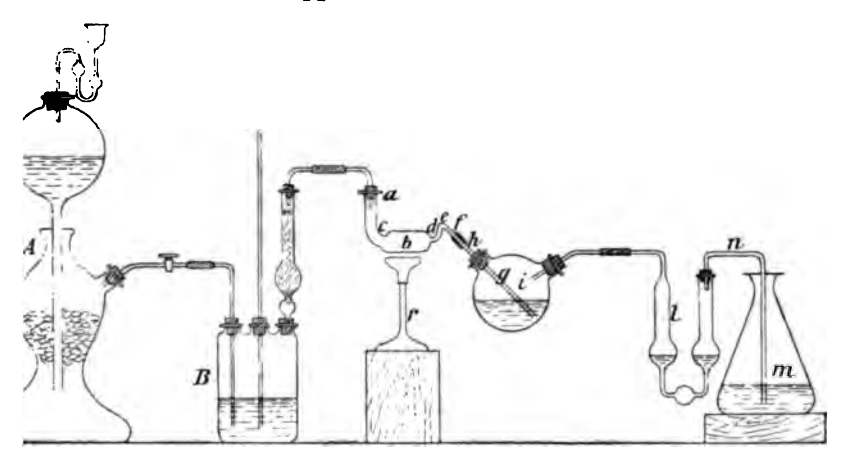
IV. Abhandlung.[1]

Von

P. Jannasch.

Mit einer Figur im Text.

Eine ganz wesentliche Vereinfachung und Vervollkommnung r von mir zuerst allgemeiner angewandten und ausgebildeten Ver- ›nnungsmethode der Sulfide gewährt der nachstehend abgebildete, zt von mir benutzte Apparat:



Die obige Zeichnung zeigt den Apparat speziell für die nach r Erhitzung im Sauerstoffstrome erfolgende vollständige Ver- ıchtigung des Arsens in einem Salzsäuregasstrome, und mufs man :h daher für das Stadium der Sauerstoffbehandlung an Stelle von ein Gasometer und an Stelle von *B* einen anderen Trocken- parat[2] gesetzt denken. Das die zu analysierende Substanz ent- ltende Hauptgefäſs *b* von 18—20 ccm Inhalt (exkl. Ansatzröhren) . von mir und W. Remmler schon früher in etwas anderen Di- ›nsionen benutzt worden.[3] Für den hier vorliegenden Zweck be-

[1] Cf. die früheren Arbeiten im *Journ. pr. Chem.* **39**, 321; **40**, 230; **41**, 566 1 **45**, 94.

[2] Eine doppelt tubulierte Woulfsche Flasche für die konzentrierte Schwefel- ıre und am Schlufs mit einem Natronkalkrohr.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1422.

sitzt das Einfüllrohr *a c* eine Länge von 9.8—10 cm bei 10—11 mm im Lichten; die Entfernung von *c* bis *d* beträgt = 6.2 und diejenige von *d* bis zur Spitze *e* = 3.5 cm. Bei *f h* ist das 17.5 cm lange Eintauchrohr *g* eingeschliffen, an der Schliffstelle = 9—8 und am Ende 7.5 mm weit. Von *e* bis zu *f* sind = 2.7 cm und annähernd ebensoviele von *h* bis zum Beginn des Korkstöpsels. Auf die doppelt tubulierte Absorptionskugel *i* folgt das Kondensationsrohr *l*, und den Abschlufs des Apparates bildet ein grofser Erlenmeyer-Kolben von 900 ccm —1 l Inhalt, bedeckt mit einem Uhrglas, durch dessen Durchbohrung das zweimal rechtwinklig gebogene Rohr *n* geht. Wenn nötig, kann zwischen *m* und *l* noch ein zweites Péligot-Rohr eingeschaltet werden. Ein grofser Rauminhalt des Endgefäfses *m* ist nicht ohne Bedeutung, indem dadurch die dampfenden Zersetzungsprodukte von gleichzeitig vorhandener Salpetersäure etc. bequem zurück gehalten werden können. Die Erhitzung von *b* wird durch einen sogenannten Spaltbrenner, den man auf eine gewöhnliche Gaslampe aufschraubt, bewirkt.

Zur Analyse nimmt man nicht mehr als 0.6 — höchstens 0.75 g recht feines Pulver und schüttet dasselbe aus dem Wägegläschen ohne Benutzung eines Einfülltrichters direkt in das Rohr *a c*. Die Art, die Stärke, sowie die Dauer der Erhitzung richtet sich ganz nach der mehr oder weniger leichten Oxydationsfähigkeit und Zersetzlichkeit des zu oxydierenden Sulfids und mufs in erster Linie der richtigen und sorgfältigen Beobachtung des Analytikers überlassen bleiben. Durchschnittlich erledigt sich die ganze Reaktion in allerkürzester Zeit, und selten brauchte ich länger als eine halbe Stunde das Glühen fortzusetzen. 0.5 g Pyritpulver waren beispielsweise im Verlaufe von 10—15 Minuten vollkommen oxydiert, und bei der Prüfung erwies sich das in Salzsäure aufgelöste Eisenoxyd als absolut frei von Schwefelsäure. Sogar der relativ sehr widerstandsfähige Arsenkies, desgleichen der noch schwerer angreifbare Kobaltglanz unterlag einer energischen, rasch verlaufenden Zersetzung bei mäfsiger Glühtemperatur. Zweifellos wird sich der obige Apparat auch äufserst vorteilhaft anwenden lassen in Fällen, wo bei gleichzeitigem Vorhandensein von Kalk- oder Barytverbindungen gewisse Mengen des Schwefels in nicht flüchtiger Sulfatform zurückgehalten werden, indem man solche Produkte nachträglich in einem mit Ammonkarbonat beladenen Luftstrome weiterglüht und so den Rest an Schwefelsäure als Ammonsulfat übertreibt. Spezielle Versuche in dieser Richtung werde ich noch anstellen und später hierüber berichten.

Liegen nun arsenhaltige Sulfide vor, so benutzt man am Schlufs ler Zersetzung den oben in Zeichnung wiedergegebenen Apparat, ıdem man das Sauerstoffgasometer nebst Trockenflasche mit dem alzsäuregas-Entwickler *A* und der mit Schutzrohr und einem Chlorılciumrohr versehenen Schwefelsäure-Trockenflasche auswechselt. h beschreibe im folgenden das von mir bei der Analyse des rsenkieses eingehaltene Verfahren, mir für andere Arsendoppellfide noch nähere Angaben vorbehaltend. Die Vorlage *i* ist mit $/_0$igem Wasserstoffsuperoxyd gefüllt, dem man 5 ccm konzentrierte lpetersäure[1] hinzufügt; für die Vorlage *l* und *m* genügt das be:ffende Gemisch in mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntem stande. Zunächst erfolgt die Oxydation im Sauerstoffstrome. Den altbrenner, dessen Flamme breit genug zur Umspülung der Gesamtche *c d* sein mufs, wendet man anfangs in entsprechendem Abınde nur niedrig brennend an, da sich schon hierbei der Beginn r Oxydation durch Selbsterglühung des Pulvers bemerklich macht d darnach freiwillig fortsetzt. Erst nach einiger Zeit steigert ın passend die Hitze. Gleichzeitig mit den Schwefeloxyden subliert ein Teil des Arsens[2] als arsenige Säure über, welche man mit ıer gewöhnlichen Flamme bis über *e* hinaustreibt. Die Erhitzung r Einschliffstelle zur Fortsublimation ist nicht erforderlich, kann er bei geschickt mit der Flamme ausgeführten Fächelbewegungen tigenfalls geschehen, ohne das Glas[3] dadurch dem Zerspringen szusetzen; die Hauptsache ist ein hinreichend dichter Schlufs ıne Einfettung) bei *f h*.[4] Hat man lange und stark genug im ıuerstoffstrome erhitzt, so läfst man allmählich erkalten und nimmt n die Behandlung des Rückstandes in einem getrockneten und ıitzten Salzsäurestrome vor. Ich habe eine Reihe von Versuchen gestellt, das Arsen bereits vollständig im Sauerstoffstrome überzuıiben, was aber nicht gelang (es blieben sogar erhebliche Mengen von sen [bis zu 10 $^0/_0$] bei dem Eisen zurück). Ein vorsichtiges Erhitzen s Gemisches in einem trocknen Salzsäurestrom mit der freien

[1] Bei den arsenfreien Sulfiden fällt dieser Zusatz von Salpetersäure selbstständlich weg. Cf. meine früheren Angaben über die Anwendung von ısserstoffsuperoxyd als Absorptionsflüssigkeit im *Journ. pr. Chem.* **45**, 94.

[2] Bei zu lebhafter Hitze im Anfang mengt sich dem Sublimat eine Spur bes Arsensulfid bei, welches aber später durch das Wasserstoffsuperoxyd lig oxydiert wird.

[3] Das Kaliglas erwies sich in dieser Beziehung als sehr widerstandsfähig.

[4] Solche Apparate fertigt die Firma Desaga in Heidelberg.

Flamme erwies sich ebenso unbrauchbar, weil dabei auch Eisenchlorid mit überdestillierte. Dagegen führte mich die Erhitzung des Gemenges in einem Wasserbade zum Ziele. Zu diesem Zwecke wird das Gefäfs *b* in eine mit Wasser gefüllte tiefe Porzellanschale eingetaucht, worauf man bei Kochhitze $1^1/_2$—2 Stunden einen lebhaften Salzsäurestrom über die Substanz leitet. Diese Zeit genügt sicher, wie uns eine gröfsere Anzahl von Analysen zeigte, zur vollständigen Austreibung des Arsens als Arsenchlorür.[1] Präcisere Zeitangaben hierüber sind erst auf Grund weiterer zahlreicher Beobachtungen möglich, wobei auch noch höhere Temperaturgrade in Salzbädern, konzentrierter Schwefelsäure etc. gleichzeitig Berücksichtigung finden sollen. Nach Beendigung der Salzsäuredestillation nimmt man den ganzen Apparat auseinander und verdampft die in einer geräumigen Porzellanhenkelschale gesammelten Vorlageflüssigkeiten auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen (20—25 ccm) ein, wobei man ab und zu der verdampfenden Flüssigkeit kleine Mengen von konzentrierter Salpetersäure hinzufügt, um etwaige Verflüchtigungen von Arsen zu vermeiden. Die so erhaltene Flüssigkeit wird darauf in einem Becherglase auf ca. 200 ccm verdünnt und in kochender Lösung mit einer ebenfalls kochenden, berechneten Baryumchloridmenge gefällt (für 0.5 g Arsenkies = 0.8 g $BaCl_2 + 2H_2O$, oder 8—9 ccm einer $10\,^0/_0$igen Lösung). Der erhaltene Niederschlag von Baryumsulfat darf erst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert werden. Die gleichzeitige Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure in der Flüssigkeit beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung in keiner Weise;[2] vor allem mufs aber der erforderliche Überschufs an freier Säure vorhanden sein, um sicher alles Arsen in Lösung zu erhalten, was aber dann keinen Schwierigkeiten begegnet.[3] In dem Filtrate ist vor allem der geringe Überschufs an Baryumsalz mit einem gleichfalls möglichst geringen Überschufs an verdünnter Schwefelsäure zu entfernen etc., ehe man unter den vorher erwähnten Bedingungen die Flüssigkeit von neuem in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen zur

---

[1] Cf. Emil Fischer in *Lieb. Ann.* **208**, 182 und *Zeitschr. anal. Chem.* **14**, 250.

[2] Cf. hierüber auch *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 898 (Ref.).

[3] Die Schwefelsäure kann übrigens auch in der ursprünglichen, aber genügend verdünnten Gesamtflüssigkeit direkt gefällt werden. Diese Fällung mufs aber lange stehen gelassen werden, weil sonst etwas Baryumsulfat gelöst bleibt.

Fällung des Arsens einengt. Hat sich hierbei etwas Kieselsäure bgeschieden, so verdünnt man zunächst mit möglichst wenig Wasser nd filtriert davon ab. Die sodann deutlich ammoniakalisch geachte Flüssigkeit wird schliefslich kalt mit einer ebenfalls bechneten Menge von Magnesiumchlorid gefällt (für 0.6 g Substanz 0.8—0.9 g $MgCl_2 + 6H_2O$, oder 4—5 ccm einer 25 %igen Lösung) ıd dieser Niederschlag im wesentlichen so behandelt, wie ich es reits bei einer früheren Gelegenheit ausführlich beschrieben habe.[3] itt bei dem Übersättigen der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak ı Niederschlag von Thonerdehydrat auf, so ist dessen Entfernung rch Filtration nicht zulässig, da er arsenhaltig sein kann, vielıhr anzuraten, von neuem in Salzsäure zu lösen und später die senfällung bei Gegenwart von etwas Citronsäure (ca. 0.5 g), wobei uminium in Lösung bleibt, vorzunehmen. Da sich dem Arsenıderschlage leicht basische Magnesiumverbindungen beimischen nnen, so ist bei zu hohen Resultaten das Magnesium-Pyroarseniat ader in Salzsäure zu lösen und die Fällung des Arsens mit überıüssigem Ammoniak unter Zusatz von höchstens 3 Tropfen Magsiumchloridlösung zu wiederholen.

Der im Oxydationsgefäfs verbleibende, nicht flüchtige Rückstand n Eisenoxyd und Gangart wird am zweckmäfsigsten im Apparate lbst gelöst durch Zufügung von konzentrierter Salzsäure und fortsetztes Erwärmen im kochenden Wasser.[1] Die Lösung des Eisenyds erfolgt rasch, besonders unter gleichzeitiger Anwendung von ruck, wozu man einfach die Endröhren des Gefäfses mit Glasöpselschläuchen gut verschliefst. Um Verlusten bei der Entrung des Gefäfses vorzubeugen, öffne man dasselbe erst nach m vollständigen Wiedererkalten, worauf man die Flüssigkeit in ıe Porzellanschale spült, um sie darin unter Zusatz von konzenerter Salpetersäure (zur Oxydation des teilweise zu Chlorür redurten Eisens) etwas einzuengen und zu filtrieren. Nach Beseiıung der Gangart wird das Eisen in kochender Lösung mit einem ofsen Überschufs von Ammoniak gefällt. Man achte im ammoıkalischen Filtrat auf die eventuelle Gegenwart kleiner Mengen n Zink oder Nickel. Das erhaltene Eisenoxyd sowohl wie das ırk ammoniakalische Filtrat zeigten sich bei besonderen Prüfungen

[3] *Journ. pr. Chem.* 45, 99.

[1] Eine Erhitzung der Flüssigkeit mit der freien Flamme hat fast regelıfsig ein Zerspringen des Rohrs zur Folge.

als völlig frei von Arsen. Die Reinheit des Eisenniederschlags wurde einmal aus dem normalen Aussehen, dessen Verhalten beim Filtrieren etc. erkannt, sowie durch Behandlung der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoffgas endgiltig nachgewiesen. Zu dem ammoniakalischen Eisenfiltrat fügten wir Ammonsulfid und säuerten darauf mit Salzsäure schwach an. Ein Teil dieser nur milchweifs getrübten Flüssigkeit wurde mit Schwefelkohlenstoff im verschlossenen Cylinder geschüttelt und die völlige Abwesenheit von Arsensulfid durch Klarbleibung der Unterschicht konstatiert;[1] der Hauptflüssigkeitsanteil aber abfiltriert, auf dem Filter gewaschen und mit einer warmen Lösung von anderthalbkohlensaurem Ammon extrahiert, was ein Filtrat lieferte, welches beim Ansäuren nicht die geringste Spur Arsensulfid gab.

Analytische Resultate.

I. Von Herrn H. Königsberger ausgeführt. — 0.700 g Arsenkies aus Freiberg in Sachsen lieferten = 1.011 g $BaSO_4$ = 0.1390 g S; 0.352 g Fe_2O_3 = 0.2464 g Fe; 0.6130 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.2968 g As; 0.022 g Gangart und Spuren von Zink.

II. Von Herrn S. Gutmann ausgeführt. — 0.5153 g Arsenkies von Hohenstein in Sachsen gaben = 0.7505 g $BaSO_4$ = 0.10315 g S; 0.2567 g Fe_2O_3 = 0.1797 g Fe; 0.4714 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.2282 g As und 0.0030 Quarz.

I.		II.	
As	= 42.40 %	As	= 44.28 %
Fe	= 35.20 „	Fe	= 34.87 „
Zn	= Spuren	—	= — „
S	= 19.86 %	S	= 20.02 „
Gangart	= 3.14 „	Quarz	= 0.58 „
	100.60 %		99.75 %

Meine im Vorstehenden beschriebene Methode bietet in einer grofsen Anzahl von Fällen erhebliche Vorteile gegenüber der Oxydation im Porzellanschiffchenrohr. Vorzuziehen ist aber die Benutzung des letzteren bei sehr leichter Zersetzlichkeit der vorliegenden Sulfide, wie Realgar, Antimonit etc. Zu letzterem Zwecke benutze ich gegenwärtig ein 30—35 cm langes, dünnwandiges Kaliglasrohr, an dessen Ende ein engeres Rohr stumpfwinklig angesetzt und in einem Abstande von ca. 5 cm mit einem 15—16 cm langen Einschliffrohr versehen ist. Auch hier kann die Erhitzung der Substanz im Porzellanschiffchen oder Platinschiffchen mit einem einfachen Breitbrenner vorgenommen werden; desgleichen bleibt die Anordnung der mit Wasserstoffsuperoxyd beschickten Absorptions-

[1] *Chem. Ztg.* 18, 4 (Repert.).

apparate dieselbe. Kleine Mengen sich mitverflüchtigender Oxyde, wie Antimonoxyd und Zinkoxyd, lassen sich nun in dem Rohr besser zurückhalten, indem man den Raum unmittelbar vor der Biegung mit einer kurzen Schicht von Kaliglasstückchen ausfüllt.

Für die Schwefelbestimmungen in bleihaltigen Sulfiden sind wieder besondere Einrichtungen zu treffen,[1] und werde ich daher über diese Verhältnisse später berichten. Meine Art der Arsenisolierung verspricht aber eine ganz allgemeine Anwendbarkeit. Im Interesse technischer Ansprüche will ich auch die erforderlichen titrimetrischen Bestimmungen des Arsens neben Schwefelsäure genauer prüfen.

---

[1] Cf. meine in dieser Richtung mit K. Aschoff zusammen zuerst ausgeführten Versuche im *Journ. pr. Chem.* **45**, 103. Der Bleiglanz selbst läfst sich vorläufig wohl am schnellsten nach der Brommethode analysieren (daselbst Seite 111).

Heidelberg, Universitätslaboratorium, März 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1894.

Über die künstliche Darstellung der dem Apatit und der Thomasschlacke analog zusammengesetzten Baryum- und Strontiumverbindungen.

Von

CASIMIR VON WOYCZYNSKI.

Bisher sind die dem in der Natur vorkommenden Apatit analog zusammengesetzten Baryum- und Strontiumverbindungen auf nassem Wege noch nicht dargestellt worden.

Nach einer Anzahl vergeblicher Versuche durch Umsetzung von phosphorsaurem Natron, Chlorbaryum und Flufssäure die fraglichen Verbindungen zu erlangen, führte der nachfolgend beschriebene Weg zum Ziele.

1.88 g Phosphor wurde in gewöhnlicher Weise mittels Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert und die wässerige Lösung derselben mit 26.24 g salpetersaurem Baryt, gelöst in etwas salpetersäurehaltigem Wasser, und 0.7 g einer 57 %igen Flufssäure in einer Platinschale zusammengebracht. Beim vorsichtigen Neutralisieren mit Ammoniak schied sich ein körniger Niederschlag ab. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

Durch Umkrystallisieren desselben konnte man gröfsere Krystalle erhalten, welche die bekannten Formen des gewöhnlichen Apatits zeigten. Die Analyse ergab im Mittel von zwei gut miteinander übereinstimmenden Versuchen:

69.31 % Ba,	Die Theorie erfordert:	69.3 % Ba
9.28 „ P,		9.4 „ P
2.07 „ Fl		1.93 „ Fl
0.4 Wasser.		

Der Niederschlag bestand demnach aus Baryumapatit, entsprechend der Formel $3(Ba_3P_2O_8)BaFl_2$.

In ganz gleicher Weise gelangt man durch Vermischen von Phosphorsäure, salpetersaurem Strontium und Fluorwasserstoffsäure in salpetersaurer Lösung zum Strontiumapatit $3(Sr_3P_2O_8)SrFl_2$.

Die Analyse ergab im Mittel aus zwei gut miteinander stimmenden Versuchen:

58.52 % Sr	Die Theorie erfordert:	58.3 % Sr
12.57 „ P		12.5 „ P
2.68 „ Fl		2.57 „ Fl
0.4 „ Wasser.		

Zur Darstellung der der Thomasschlacke entsprechenden Baryum- und Strontiumverbindungen $Ba_3(PO_4)_2Ba(OH)_2$ und $Sr_3(PO_4)_2Sr(OH)_2$ wurde nach einer Anzahl vergeblicher Versuche der folgende Weg gefunden:

Es wurden bei möglichstem Luftabschluſs 14 g reines Baryumoxydhydrat und 4 g Natriumoxydhydrat in einem Silbertiegel zusammengeschmolzen und dann 5 g phosphorsaures Natron langsam eingetragen. Sofort krystallisierten der Thomasschlacke entsprechende kleine quadratische Tafeln aus.

Es erwies sich als unmöglich diese Krystalle ohne jede Zersetzung von der Schmelzmasse zu trennen, doch konnten dieselben durch einfaches Auskochen mit Wasser leicht von dem gröſsten Teil der Schmelze geschieden werden.

Als Mittel zweier gut miteinander stimmender Analysen ergab sich:

69.1 % Ba	Die Theorie würde erfordern:	72.7 % Ba
6.5 „ P		8.2 „ P

In ganz gleicher Weise gelang es, durch Zusammenschmelzen von 15 g Strontiumhydrat und 7 g Natriumhydrat und Eintragen von 6 g phosphorsaurem Natron die Verbindung $Sr_3(PO_4)_2SrO$ herzustellen, welche ebenfalls in quadratischen Tafeln krystalliert.

Zwei miteinander gut stimmende Analysen ergaben im Mittel:

61.15 % Sr	Die Theorie würde verlangen:	62.9 % Sr
7.83 „ P		11.1 „ P

Die vorstehenden Versuche sind auf Veranlassung von Professor WALTHER HEMPEL im Laboratorium desselben ausgeführt.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1894.

Über Thalliumtrijodid und seine Beziehung zu den Trijodiden der Alkalimetalle.

Von

H. L. Wells und S. L. Penfield.[1]

Mit 3 Figuren im Text.

Die bekannte Ähnlichkeit zwischen den Thallosalzen und manchen der entsprechenden Alkalisalze bestimmte uns, Thalliumtrijodid darzustellen und seine Krystallform mit derjenigen der Alkalitrijodide[2] zu vergleichen. Als Resultat fanden wir, dafs TlJ_3 in der Form bemerkenswert gut mit RbJ_3 und CsJ_3 übereinstimmt, wonach ein Fall von Isomorphismus zwischen den höheren Jodiden des Thalliums und der Alkalimetalle festgestellt ist.

Dieser Isomorphismus ist von speziellem Interesse, weil unser Studium der Trihalogenverbindungen des Cäsiums uns früher zu dem Schlusse führte, dafs dieselben die Struktur von Doppelsalzen besitzen. Wir betrachten unsere Beweise für diese Doppelsalzstruktur als sehr strenge, und da die Folgerung notwendig erscheint, dafs Isomorphismus die gleiche Atomanordnung anzeigt, so sind wir trotz der anscheinenden Trivalenz des Thalliums in Thalliverbindungen zum Schlusse gezwungen, dafs auch das TlJ_3 ein Doppelsalz ist, welchem die Formel $TlJ.J_2$ zukäme. Man kann zur Zeit nicht sicher behaupten, dafs alle Thallisalze ähnlich konstituiert sein müssen, denn es ist möglich, dafs Thalliumtrijodid überhaupt keine wahre Thalliverbindung ist, und dafs Thalli-Sulfat, -Nitrat etc. eine ganz andere Konstitution besitzen. Zugegeben, dafs Thalliumtrijodid ein Doppelsalz ist, so ist es wahrscheinlich, dafs auch manche anderen Verbindungen, in welchen man höhere Valenzen von Elementen annimmt, in Wirklichkeit die Struktur von Doppelsalzen oder „Additionsprodukten" besitzen.

Thalliumtrijodid wurde zuerst von Nicklès[3] beschrieben, welcher es durch Verdampfen einer ätherischen Lösung von Thallojodid und Jod darstellte. Nicklès giebt an, dafs er es nicht in reinem Zustande erhielt, sondern dafs sein Produkt stets einen Überschufs an

[1] Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von Hermann Moraht.
[2] *Diese Zeitschr.* 1, 83 und 442.
[3] *Journ. Pharm.* [4] 1, 25.

Iod enthielt. Er beschreibt die Krystallform, und jene Resultate ollen später erwähnt werden.

Wir haben die Methode von NICKLÈS dahin abgeändert, daſs ılkohol als Lösungsmittel benutzt wurde, wonach wir keine Schwierig-eiten, ein reines Produkt zu erhalten, vorhanden. Angewandt wurde was mehr als die berechnete Menge Jod, worauf die durch langes igerieren hergestellte Lösung über Schwefelsäure eingeengt wurde, s Krystallisation stattfand. Die resultierenden Krystalle waren ıufig von bedeutendem Umfang, vollkommen schwarz und von präch-ςem Glanze, der sich an der Luft langsam verlor. Eine Probe s einfach zwischen Papier gepreſsten Salzes ergab bei der Analyse 'gende Resultate:

	Gefunden:	Berechnet für TlJ_3:
Thallium	34.22	34.87
Jod	64.80	65.13

Die Untersuchung der Krystalle hat ergeben, daſs sie rhombisch d isomorph mit den rhombischen Alkali-Trihalogeniden sind. ıſserdem wurden alle beobachteten Formen ebenfalls an den kalisalzen gefunden; es sind dieses die folgenden:

a, 100, ∞ P̄ ∞, *c* 001, 0P, *d* 011, P̆ ∞, *p*, 111, P,
b, 010, ∞ P̆ ∞, *g* 012, ½ P̆ ∞, *e*, 102, ½ P̄ ∞.

Der Habitus ist in Figur 1 und 2 gezeigt, wobei der letztere ffallend gleich demjenigen des aus Alkohol auskrystallisierten J_3 ist.

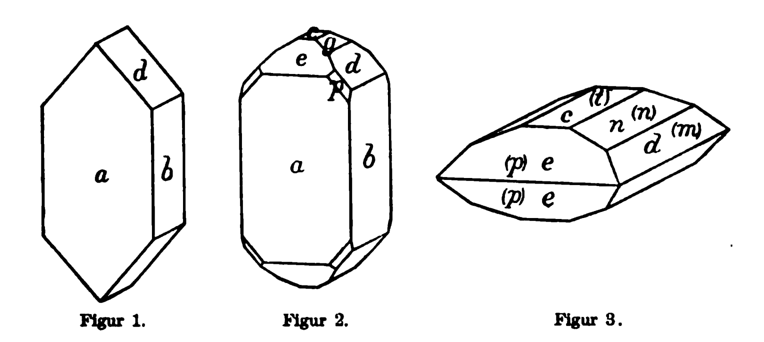
Die als fundamental ausgewählten Messungen sind

d∧d, 011∧01̄1 = 96° 34′ und e∧e, 102∧1̄02 = 78° 48′

d liefern das Achsenverhältnis

ă : b̄ : ċ = 0.6828 : 1 : 1.1217.

Das Doma g wurde bestimmt durch Messung von g∧g, 2∧01̄2 = 58° 34′, berechnet 58° 34′, und die Pyramide p durch 'e Lage in den Zonen a—d und d—e.



Figur 1. Figur 2. Figur 3.

Eine Beschreibung dieses Salzes, sowie eine Figur desselben ist von NICKLÈS mitgeteilt. Sein aus Äther auskrystallisiertes Salz besafs den in Figur 3 gezeigten Habitus, worin die eingeklammerten Buchstaben die von ihm benutzten sind und die Stellung geändert ist, um der Orientierung an den Alkali-Trihalogeniden zu entsprechen. Er betrachtete p als Prisma, t als Makropinakoid und m und n als Bracchydomen. Berechnungen sind nicht angeführt und nur die folgenden vier Messungen mitgeteilt:

Messung von NICKLÈS.	Berechnet aus den Messungen d. Verf.		
$p \wedge p = 100^\circ 15'$,	$101^\circ 12'$	für $e \wedge e$,	$102 \wedge 10\bar{2}$
$p \wedge t = 39^\circ 22'$,	$39^\circ 24'$	„ $e \wedge c$,	$102 \wedge 001$
$p \wedge m = 61^\circ$	$59^\circ 3'$	„ $e \wedge d$,	$102 \wedge 011$
$n \wedge t = 19^\circ 25'$,	$20^\circ 30'$		$013 \wedge 001$

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Winkeln ist nicht sehr grofs, doch können die Messungen von NICKLÈS nicht sehr genau sein; denn wenn wir $p \wedge t = 39^\circ 22'$ und $n \wedge t = 19^\circ 25'$ als fundamental annehmen, so finden wir durch Rechnung $p \wedge p = 101^\circ 16'$ und $p \wedge m = 57^\circ 55'$, welche beträchtlich von seinen Messungen abweichen. Die Krystalle von NICKLÈS unterscheiden sich von den unseren nicht nur im Habitus, sondern auch dadurch, dafs sie das $^1/_3$ Bracchydoma n, 013 haben, welches weder an dem aus Alkohol dargestellten TlJ_3 noch an einem der von uns dargestellten Alkali-Trihalogenide beobachtet wurde.

Die sehr nahe Übereinstimmung zwischen den Formen der Trijodide des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums ist aus der folgenden Tabelle der Achsenverhältnisse ersichtlich.

RbJ_3	$\breve{a}$:	$\bar{b}$:	$\acute{c}$ = 0.6858	:	1	:	1.1234
CsJ_3	„	„	„ = 0.6824	:	1	:	1.1051
TlJ_3	„	„	„ = 0.6828	:	1	:	1.1217

Unsere frühere Beobachtung, dafs der Ersatz eines Metalls durch das andere in den Trihalogenverbindungen für gewöhnlich wenig oder keinen Einflufs auf die Krystallform ausübt, wird durch diese Verhältnisse sehr nachdrücklich bestätigt, und die bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen dem Rubidiumtrijodid und der Thalliumverbindung ist sehr auffallend in Anbetracht des grofsen Unterschiedes zwischen den Atomgewichten der beiden Metalle.

Wir hofften, ein Thalliumpentajodid darstellen zu können, um eventuell seine Form mit der des Cäsiumpentajodides zu vergleichen, doch konnte auch bei Anwendung wachsender Jodmengen beim Thal-

ımtrijodid in alkoholischen Lösungen kein Anhalt für die Existenz ıer solchen Verbindung gewonnen werden.

Die aufserordentlich nahen Beziehungen des Thalliums zu den kalimetallen, was die Thalloverbindungen anbetrifft, und die weitere ınlichkeit, welche in der vorliegenden Mitteilung festgestellt wurde, ben uns bestimmt, die Möglichkeit ins Auge zu fassen, dafs das ıallium im periodischen System der Elemente am unrechten Platze ht, und dafs es in Wirklichkeit zu den Alkalimetallen gehört. In ENDELEJEFFS Tabelle sind zwei Lücken in der Gruppe der Alkali-talle, entsprechend Atomgewichten von etwa 170 und 220. Das ıe derselben ist geringer, das andere gröfser als das angenommene omgewicht des Thalliums, so dafs in Anbetracht dieser Zahlen ıallium aus zwei elementaren Alkalimetallen bestehen könnte. wohl aus anderen Betrachtungen die Wahrscheinlichkeit, dafs ıallium aus zwei Elementen zusammengesetzt sei, sehr gering zu in schien, hielten wir es für wünschenswert, die Frage experi-ntell zu prüfen.

Etwa 200 g Thallium wurden in das Nitrat verwandelt und ses systematisch durch Krystallisation fraktioniert, bis etwa $^1/_{20}$ s Salzes als wiederholt umkrystallisierter Teil zurückblieb und va ein weiteres 20tel in einer schliefslichen Mutterlauge enthalten ır. Aus jeder dieser beiden Fraktionen wurde Thallochlorid durch nwandlung in Sulfat, Fällen von Verunreinigungen durch Schwefel-sserstoff und schliefsliches Fällen von Thallochlorid durch Salz-ure dargestellt. Die Niederschläge wurden sorgfältig ausgewaschen, i 100° getrocknet und das Chlor als Chlorsilber bestimmt, um s Atomgewicht des Metalles in jeder Fraktion zu erhalten. Das lorsilber wurde im GOOCH-Tiegel gewogen, eine Methode, welche m genauen Wägen dieser Substanz im höchsten Grade empfohlen rden kann.

Folgende Resultate wurden erhalten, wobei die Gewichte in der ıft angegeben sind:

	Krystallisierte Fraktion.	Gelöste Fraktion.
Angewandtes TlCl	3.9146 g	3.3415 g
Erhaltenes AgCl	2.3393 „	1.9968 „
Atomgewicht des Thalliums (O = 16)	204.5	204.5

Es war nicht zu erwarten, dafs man absolut genaue Werte für s Atomgewicht des Thalliums erhalten würde; da aber in beiden

Fällen dieselbe Methode der Reinigung und Analyse benutzt ward, so sind die Resultate miteinander vergleichbar, und ihre genaue Übereinstimmung zeigt, daſs das Fraktionieren des Nitrats keine Änderung im Atomgewicht des Thalliums bewirkt hatte. Hierdurch war also kein Anhaltspunkt dafür gegeben, daſs Thallium nicht homogen ist.

Sheffield Scientific School, New-Haven, Connecticut, Januar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1894.

Über das gelbe Arsen.

Von

J. W. Retgers.

In meiner im vorigen Jahre in dieser Zeitschrift[1] publizierten Arbeit über die Sublimationsprodukte des Arsens ist von mir bei der Besprechung der gelben Modifikation dieses Metalloids leider die Darstellung desselben mittels Destillation im Vacuum von Herrn A. Schuller in Budapest übersehen. Als Entschuldigungsgrund möge angeführt sein, dafs die betreffende Arbeit in einer mir nicht zugänglichen ungarischen Zeitschrift[2] publiziert war. Nachträglich erlaube ich mir hier das Versäumnis einzuholen.

Schon im Jahre 1883 publizierte Herr Schuller die interessanten Ergebnisse seiner Destillationsversuche im Vacuum[3], welche er mittels einer von ihm selbst (1881) konstruierten und beschriebenen[4] selbstthätigen Quecksilberluftpumpe vornahm. Er erhielt auf diese Weise bei verhältnismäfsig niederer Temperatur manches Metall und Metalloïd in reinem Zustande und in schönen Krystallen, wie z. B. Cd, Zn, Mg, Te, As, Sb, Bi etc.[5] Beim Arsen entstand als leicht flüchtiges Sublimationsprodukt ein gelber Körper, welcher jedoch höchst unbeständig war und sich bald schwärzte. Schuller hielt das für eine besondere Modifikation des Arsens.

Weil Engel, wie ich auch in meiner Arbeit angab,[6] in seiner im selben Jahre (1883) erschienenen Arsenarbeit die gelbe Modi-

---

[1] *Diese Zeitschr.* (1893) 4, 403—439.

[2] *Mathem. u. naturw. Ber. aus Ungarn* (1889) 6, 94.

[3] *Wiedem. Ann.* (1883) 18, 317.

[4] *Wiedem. Ann.* (1881) 13, 528.

[5] Es ist sehr zu bedauern, dafs diese (sowohl für die Reindarstellung, als für die Erzeugung schöner Krystalle) höchstwichtigen Sublimationen im Vacuum nicht in den Lehrbüchern erwähnt sind. In Graham-Otto, dessen Nachträge bis Mitte 1888 gehen, ist weder das gelbe As Schullers, noch eins der übrigen sublimierten Metalle erwähnt. Ebensowenig in Gmelin-Kraut bei der Besprechung des gelben Arsens (2, 2. Abh., 547). — Sogar das neueste Handbuch Dammers erwähnt beim Tellur ([1892] 1, 716) nicht dessen leichte (weit unter dem Schmelzpunkt liegende) Sublimierbarkeit im Vacuum und die hierbei gebildeten, prachtvollen, säulenförmigen Tellurkrystalle (Schuller, l. c. 320).

[6] l. c. 421.

fikation BETTENDORFFS nicht annahm, indem er eine Verwechselung mit dem gelben Arsendampf vermutete, und weil BETTENDORFF selbst die gelbe Modifikation für nicht bewiesen hielt,[1] hat SCHULLER im Jahre 1889 seine Sublimationen des Arsens im Vacuum wiederholt.

Um die Vermutung, daſs vielleicht etwas gelbes Schwefelarsen die Ursache des gelben Sublimates war, zu entkräften, wurde vollkommen schwefelfreies As angewandt. Auch aus reinem As_2O_3 und reinem Zink entstand dasselbe gelbe Sublimationsprodukt, so daſs dies mit groſser Wahrscheinlichkeit als eine besondere Arsenmodifikation anzunehmen ist.

Haupteigenschaften desselben sind 1) die enorm leichte Flüchtigkeit im Vacuum (schon bei mäſsiger, für die Hand noch erträglicher Hitze, also vielleicht zwischen 50 und 100° C. verflüchtigt es und schlägt sich wieder auf kalten Stellen der Rohre nieder) und 2) die Unbeständigkeit, indem der anfänglich hellgelbe[2] Beschlag von selbst bald braun und schwarz wird.

Eine andere Frage ist, ob das SCHULLERsche gelbe Arsen mit dem BETTENDORFFschen gelben As identisch ist, welches letztere durch Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrom entstehen soll.[3]

Ich kann dies nicht glauben. Was BETTENDORFF beobachtet hat, halte ich, wie ich früher angab,[4] für den braunen bis gelbbraunen festen Arsenwasserstoff AsH. Arsen hat in der Hitze ein viel zu groſses Vereinigungsstreben für Wasserstoff, als daſs eine so instabile Modifikation im freien Zustande in warmem Wasserstoff würde auftreten können.[5]

Ob das SCHULLERsche gelbe Arsen wirklich eine besondere Modifikation ist, oder vielleicht aus einer Verbindung oder Verunrei-

---

[1] Auch GEUTHER erwähnt in seiner 1887 erschienenen Arsenarbeit (*Lieb. Ann.* [1887] **240**, 212) das SCHULLERsche gelbe As nicht.

[2] SCHULLER (l. c. 100) betont ausdrücklich, daſs Arsendampf immer vollkommen farblos ist, so daſs die gelbe Farbe stets einer anderen Ursache zuzuschreiben ist.

[3] Siehe meine Arbeit S. 420 u. 421.

[4] l. c. 433.

[5] Merkwürdig ist, daſs obwohl BETTENDORFF selbst das Arsen im Vacuum sublimierte, er hierbei jedoch kein gelbes As erhielt. SCHULLER schrieb dies dem zu, daſs B.s Vacuumrohr im oberen Teile nicht genügend abgekühlt war, so daſs sich die gelbe Modifikation nicht bilden konnte, sondern direkt das undurchsichtige Arsen sich absetzte.

nigung[1] des Arsens besteht, dies ist nach den sorgfältigen Versuchen des genannten Forschers vorläufig wohl im ersteren Sinne zu entscheiden, obwohl die Analyse des Produktes nicht gemacht worden und diese überhaupt auch wohl kaum möglich ist.

Unsicher ist nach SCHULLER noch der Aggregatzustand des gelben Arsens, indem es nicht auszumachen war, ob der gelbe Beschlag fest oder flüssig war. Letzteres hält SCHULLER für durchaus nicht unwahrscheinlich.

Ich mache hierauf besonders aufmerksam, weil es, wie ich früher[2] erwähnte, noch immer unentschieden ist, wie flüssiges (geschmolzenes) Arsen aussieht, nämlich durchsichtig gelb wie geschmolzener Phosphor, oder undurchsichtig metallisch wie Quecksilber. Ich halte ersteres für durchaus nicht unwahrscheinlich. Versuche, das Arsen in dicken, schwer schmelzbaren Glasröhren geschmolzen zu erhalten, führten bei mir zu keinem Resultat. Von einer Fortsetzung dieser Versuche wurde umsomehr Abstand genommen, als bei der Glühhitze die Entscheidung der Durchsichtigkeit oder Undurchsichtigkeit sehr schwer war.

Schliefslich macht SCHULLER auf die Analogie zwischen dem farblosen Phosphor und dem gelben Arsen aufmerksam. — Möchte sich die Existenz der gelben Arsenmodifikation später bestätigen, so würde nach meiner Ansicht die Analogie zwischen P und As sogar bei jeder der drei Modifikationen auftreten, wie folgt:

Phosphor a) farblose reguläre Modifikation,[3]

---

[1] Eine leicht flüchtige Verunreinigung des Arsens wäre insoweit nicht ganz unmöglich, weil manches Metall bei der Destillation im Vacuum anfänglich ein geringes abweichendes Sublimat liefert, wie z. B. das Zinn, welches, obwohl selbst nicht flüchtig, bei der ersten Erhitzung im Vacuum einen braunen durchsichtigen Beschlag lieferte, welcher bei der zweiten nicht mehr erhalten werden konnte (SCHULLER, *Wied. Ann.* 18, 321). Eine ähnliche leicht flüchtige Beimischung zeigt das Wismut, das Zink und sogar auch die Kohle. Den geringen durchsichtigen braunen Anflug bei letzterem Körper kann ich jedoch nicht mit SCHULLER für „durchsichtige, verflüchtigte Kohle" halten, sondern betrachte ihn als einen H-armen Kohlenwasserstoff. Die letzten Reste des Wasserstoffes sind bekanntlich äufserst schwierig durch Glühen aus Kohle zu entfernen. Ähnliches könnte auch bei dem Arsen der Fall sein, obwohl es, wie gesagt, wenig wahrscheinlich ist.

[2] l. c. 404, Anm. 1. LANDOLT und MALLET haben zwar die Schmelzung konstatiert, nicht aber das flüssige As beobachtet.

[3] SCHULLER, l. c. 99, spricht von dem „wachsartigen amorphen Phosphor." Der gelbe (richtiger farblose) Phosphor ist durchaus nicht amorph, sondern

b) hellrote (vermutlich reguläre) Modifikation.[1]
c) dunkelrote bis undurchsichtig hexagonale Modikation (sog. metallischer Phosphor).

Arsen a) gelbes Arsen SCHULLERS,
b) schwarze (vermutlich reguläre)[2] Modifikation,
c) silberweifse hexagonale Modifikation.

bestimmt krystallinisch regulär. Siehe meine Abhandlung in *Dieser Zeitschr.* 5, 220, Anm. 1.

[1] Und nicht amorph wie Herr MUTHMANN behauptete. Siehe *Diese Zeitschr.* 5, 227. Als ein Beispiel, wie leicht oft die Verwechselung von amorph und regulär stattfinden kann, möge das Jodsilber AgJ angeführt werden, dessen von Herrn O. LEHMANN (*Molekularphysik* [1888] 1, 167) ursprünglich für amorph gehaltene labile Modifikation in Wirklichkeit regulär-krystallinisch (Hauptform Oktaëder) und isomorph mit Chlorsilber ist.

[2] *Diese Zeitschr.* (1893) 4, 424.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1894.

Chemische Untersuchung des Topases.

Von

P. Jannasch und J. Locke.

Die chemische Struktur des Topases.[1]

Im weiteren Anschlufs an unsere erste Publikation über den n uns aufgefundenen und sicher festgestellten Wassergehalt des pases wollen wir im nachfolgenden einige vollständige Analysen s Minerals mitteilen, welche uns zur Aufstellung einer einfachen, t den krystallographischen wie optischen Verhältnissen dieser orhaltigen Siliciumverbindung im schönsten Einklange stehenden tionellen Formel führten.

In erster Linie galt es, eine passende Aufschliefsungsform für n Topas zu finden, um sämtliche etwa vorhandene Bestandteile sselben, besonders die Alkalien zu bestimmen. Hierbei stiefsen wir loch auf die allergröfsten Schwierigkeiten, denn weder das anltend geglühte, noch ein durch Schlämmen auf den höchsten Grad r Feinheit gebrachtes Material war vollständig aufschliefsbar durch ufssäure und Schwefelsäure, oder durch Ammoniumfluoridschmelzen.[2] lbst Gemische von letzterem Salze mit Ammoniumsulfat erwiesen h hier als ungenügend. Daraufhin unternahmen wir schliefslich ne Reihe von Aufschliefsungsversuchen mit chemisch reinem Bleiyd. Diese Methode, welche sich uns bald als recht zufriedenllend und bequem erwies, führten wir wie folgt aus. Ungefähr —0.8 g fein gepulverter Topas wurden mit der fünffachen Menge eioxyd im Platintiegel innig gemischt und 15—20 Minuten lang ifsig geglüht. Die erhaltene Schmelze wird nun schnell abgekühlt d in eine grofse Platinschale gegeben,[3] worin sie mit konzentrierter lpetersäure unter sorgfältigem Zerteilen solange auf dem Wasser-

---

[1] Cf. unsere erste Mitteilung in *Dieser Zeitschr.* **6**, 168. — Soeben erfahren · brieflich, dafs Herr S. L. Penfield gleichfalls den Wassergehalt der Topase hgewiesen hat und seine Arbeit in dem *Amer. Journ. Sc.* (*Silliman*) veröffentlen wird.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 218.

[3] *Jahrb. Mineral.* (1883) **2**, 123.

bade zu digirieren ist, bis sich alles Bleioxyd vollständig in das weifse Nitrat verwandelt hat. Die im Platintiegel zurückgebliebenen Reste werden für sich ähnlich behandelt und die zwei Flüssigkeiten zuletzt vereinigt. Hierauf verdampft man zur Trockne, erhitzt den Rückstand noch eine halbe Stunde im Luftschranke auf 110°, durchfeuchtet sodann die Salzmasse mit konzentrierter Salpetersäure, verdünnt entsprechend, erwärmt von neuem und extrahiert zunächst die löslichen Salze der Hauptmenge noch mit heifsem Wasser, um jetzt erst alle Kieselsäure abzufiltrieren und gut auszuwaschen. Diese Kieselsäure wurde im Platintiegel geglüht und gewogen. Nach der Behandlung derselben mit Flufssäure und Schwefelsäure u. s. f. betrug der Rückstand durchschnittlich 0.0060 g,[1] wovon ein kleiner Teil (0.0005—0.0010 g) aus Thonerde, die Hauptmenge aber aus Bleisulfat bestand.

Aufser dieser Bestimmungsart der Kieselsäure haben wir noch die Ammonkarbonatmethode angewandt, bestehend in der Aufschliefsung des Topases mit der sechsfachen Menge Kaliumkarbonat, Behandlung der Schmelze mit heifsem Wasser, wiederholter Fällung des löslichen Teiles mit Ammonkarbonat etc., ein jedenfalls sehr mühsames und zeitraubendes Verfahren. Im Durchschnitt fielen die letzteren Kieselsäurewägungen um 0.5—1 % höher aus als diejenigen der Bleioxydschmelze. Gleichzeitig ist damit der Beweis geliefert, dafs bei Gegenwart von starker Salpetersäure sich aus den vorliegenden Gemischen von Kieselsäure und Flufssäure oder Fluorid kein Siliciumfluorid entwickelt. Ob wirklich sehr kleine Mengen an Kieselsäure bei der Bleioxydmethode verloren gehen, kann sich erst aus einer gröfseren Anzahl von Bestimmungen sicher ergeben, welche hoffentlich auch zur Umgehung des Fehlers führen werden. Bis auf weiteres haben wir in unseren vollständigen Analysen die nach der Ammonkarbonatmethode erzielten Werte aufgenommen.[2] —

Das bei der Bleioxydmethode gewonnene Kieselsäurefiltrat macht man mit Ammoniak fast neutral und fällt sodann das Blei bei mäfsiger Wärme mit Schwefelwasserstoff[3] heraus. Der so resultierende Sulfidniederschlag setzt sich sehr vollkommen ab und ist

[1] Die nach dem Ammonkarbonatverfahren isolierte Kieselsäure hinterliefs im Durchschnitt 0.0050 g Rückstand.

[2] Cf. Fluorbestimmung in dem *Jahrb. Mineral.* (1883) 2, 123.

[3] Wir müssen hier darauf aufmerksam machen, dafs selbstverständlich alle Operationen in Platingefäfsen auszuführen sind, das Einleiten des Gases durch ein Platinrohr, das Abfiltrieren des Bleisulfids auf einem Platintrichter etc.

sch abfiltrierbar und auswaschbar. Nachdem man aus diesem iltrat durch Abdampfung allen Schwefelwasserstoff entfernt hat, llt man dasselbe in der Kochhitze mit einem mäfsigen Überschufs n Ammoniak.[1] Der entstandene Niederschlag von Aluminium-ydroxyd wird ohne Verzug abfiltriert, 5—6 mal mit heifsem Wasser waschen, wieder in Salpetersäure gelöst, von neuem mit Ammoniak sgeschieden und nun erst mit kochendem Wasser vollständig ge-aschen. Diese zweimalige Ausfällung der Thonerde mit Ammoniak t nötig, um das leicht mögliche Mitreifsen von Alkali etc. zu ver-eiden.[2] Die zwei Thonerdefiltrate werden gemeinschaftlich ein-trocknet und schliefslich die Ammonsalze durch Glühen verjagt er Rückstand erwies sich stets als kalkfrei, enthielt jedoch kleine engen von Kali und Natron und in einem Falle auch etwas Mag-sia, welche in bekannter Weise mit Quecksilberoxyd getrennt urden.[3] Das Fluor wurde als Calciumfluorid[4] gewogen. Schmilzt an hierzu den Topas mit der sechsfachen Menge Kaliumkarbonat f, unter alleiniger Benutzung eines gewöhnlichen Gasbrenners, hat man keinerlei Verluste an Fluor bei der Operation des hmelzens zu befürchten, wie solches bei Anwendung des höher hmelzenden und schwieriger aufschliefsenden Natriumkarbonats chter möglich ist, so dafs ein besonderer Zusatz von Kieselsäure[5] erflüssig war.

Analytische Resultate.

I. Analyse. — Topas aus Capao da Lana in Brasilien. Grofse rotbraune ystalle.

140 g gaben = 0.2677 g SiO_2 und 0.2171 g CaF_2.

659 g Topas gaben = 0.5791 g Al_2O_3; 0.0026 g MgO; 0.0133 g K_2PtCl_6 und 0.0045 g NaCl.

954 g lieferten = 0.0140 g H_2O = 2.82 % und 0.6308 g Substanz = 0.0164 g H_2O = 2.60 %.

II. Analyse desselben Materials.

554 g gaben = 0.3156 g SiO_2 und 0.2585 g CaF_2.

075 g Substanz gaben = 0.4561 g Al_2O_3; 0.0216 g K_2PtCl_6 und 0.0057 g NaCl.

263 g Topas lieferten = 0.0140 g H_2O = 2.66 % H_2O.

---

[1] Cf. *Jahrb. Mineral.* (1888) 1, 196.

[2] Cf. *Tscherm. min. petr. Mitt.* (1878) 1, 522.

[3] *Diese Zeitschr.* 6, 59.

[4] *Jahrb. Mineral.* (1883) 2, 123.

[5] Cf. Rammelsberg, *Journ. pr. Chem.* 96, 7.

III. Analyse. — Topas vom Ilmengebirge. Grofse wasserhelle Krystalle.
0.8054 g Topas gaben = 0.2642 g SiO_2 und 0.2818 g CaF_2.
0.9838 g gaben = 0.5425 g Al_2O_3 = 55.13 %; 0.0174 g K_2PtCl_6 und 0.0109 g NaCl.
0.6663 g Topas gaben = 0.3657 g Al_2O_3 = 54.89 % (Mittel der zwei Thonerdebestimmungen = 55.02 %).
0.5422 g gaben = 0.0057 g H_2O = 1.05 % und 0.5554 g = 0.0055 g H_2O = 0.99 %, (Mittel = 1.02 %).

IV. Analyse. — Kleine klare hellfarbige Krystalle von Schneckenstein.
0.7271 g Topas gaben = 0.2424 g SiO_2 und 0.2564 g CaF_2.
0.6656 g gaben = 0.3652 g Al_2O_3; 0.0137 g K_2PtCl_6 und 0.0073 g NaCl.
0.5743 g Substanz lieferten = 0.0073 g H_2O = 1.27 % und 0.5564 g = 0.0071 g H_2O = 1.28 %.

Prozentische Zusammensetzung.

	I. Brasilien.	II. Dasselbe Material.	III. Ilmengebirge.	IV. Schneckenstein.
SiO_2	32.89	33.03	32.80	33.34
Al_2O_3	56.63	56.49	55.02	54.87
F	12.96	13.06	16.91	16.94
H_2O	2.82	2.66	1.02	1.28
MgO	0.39	0.35	—	—
K_2O	0.39	0.52	0.42	0.40
Na_2O	0.28	0.36	0.59	0.59
	106.36	106.47	106.76	107.42
Die dem F entsprechende Menge an O	5.47	5.50	7.12	7.13
	100.89	100.97	99.64	100.29

Nach Ausschlufs der als zufällige Bestandteile angenommenen Alkalien, sowie der Magnesia und Umrechnung der obigen Analysen auf 100, ergeben sich die folgenden Atom-Äquivalente:

	Si	Al	F+(OH)=[F.OH]	O
I. II.	0.5446	1.0992	0.6784+0.3000=0.9784	2.2625
III.	0.5495	1.0852	0.8935+0.1137=1.0072	2.2262
IV.	0.5546	1.0745	0.8889+0.1424=1.0313	2.2100

mit den nachstehenden Verhältniswerten:

	Si	Al	F(OH)	O
I. II.	1	2.03	1.81	4.14
III.	1	1.98	1.84	4.05
IV.	1	1.94	1.86	3.98

das ist

$$\begin{array}{ccccccc} Si & : & Al & : & F & : & O \\ 1 & : & 2 & : & 2 & : & 4, \end{array}$$

welche zu der Formel $SiO_4.Al_2.(F.OH)_2$ leiten oder

$$Si\begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases}\!\!>Al \quad Si{-}O{-}Al(F.OH)_2 = Si\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>Al(F.OH) \quad Si\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>Al(F.OH).$$

Die früheren Analysen von Topas führen in der Regel zu der empirischen Formel $Si_6O_{25}Al_{12}F_{10}$, die betrachtet werden kann als eine isomorphe Mischung von Andalusit ($SiO_4.Al.AlO$) und einem analog zusammengesetzten Fluorsilikat, in welchem die einwertige Gruppe AlO durch das ebenfalls einwertige Symbol AlF_2 ersetzt ist. Eine solche Annahme erscheint geboten einmal wegen der bedeutenden Schwankungen in den Axenverhältnissen bei Topasen mit verschiedenem Fluorgehalt und andererseits wegen seiner Umänderung, wie auch derjenigen des ihm so nahe verwandten Andalusits in Muscovit. Diese letztere chemische Verwandlung haben bereits CLARKE und DILLER[1] theoretisch zu erklären versucht, indem sie die einfachen Formeln dieser Mineralien verdreifachten:

$$\underbrace{Al\begin{cases} SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv (AlF_2)_3 \end{cases}}_{\text{Topas}}^{\text{A.}} \qquad \underbrace{Al\begin{cases} SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv (AlO)_3 \end{cases}}_{\text{Andalusit}}^{\text{B.}} \qquad \underbrace{Al\begin{cases} SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv KH_2. \end{cases}}_{\text{Muscovit}}^{\text{C.}}$$

Danach ist A als die verdreifachte Formel eines „typischen" Topases[2] aufzufassen, während das Naturvorkommnis desselben einer isomorphen Mischung von A und B entsprechen soll. Wenn man aber, nach den Resultaten unserer Untersuchung, das Wasser in dem Topas als ein das Fluor ersetzendes Hydroxyl betrachtet, so erscheint die obige Annahme nicht unbedingt notwendig, da sich jetzt die Schwankungen in den Axenverhältnissen ebenso gut und noch sachgemäfser aus der Ab- und Zunahme des Hydroxylgehaltes erklären lassen. Ein positiver Fall für diese Art von Influenz liegt beispielsweise in zwei selteneren Mineralen, dem Mosandrit und dem Rinkit, bereits vor. —

So sind wir auf Grund unserer bei dem Topas aufgefundenen Wassermengen nun in der Lage und berechtigt, diesem mineralogisch

---

[1] *Amer. Journ. Sc.* (*Silliman*) (1885) **29**, 378.

[2] GROTH's *Tabellen*, 3. Aufl., haben die Formel $SiO_4Al[Al(Fe_2.O)]$.

interessanten und als Edelstein allgemein geschätzten fluorhaltigen Aluminiumsilikate die folgende graphische Formel zuzuschreiben:

$$Al \begin{cases} SiO_4 = Al \\ SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv (Al[F.OH]_2)_3, \end{cases}$$

welche nicht nur sein chemisches Verhalten, sondern auch seine Stellung im krystallographisch-optischen System theoretisch klar und sicher darlegt. —

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Beiträge zur Volumtheorie der krystallisierten Körper, von W. Muthmann. (*Zeitschr. Krystallogr.* 22, 497—551.)

Der Verfasser giebt zunächst eine Kritik der bis jetzt aufgestellten Theorieen über die Äquivalentvolume fester Körper und kommt zu dem Schlusse, daſs dieselben hautsächlich deshalb kein befriedigendes Resultat ergeben haben, weil übersehen worden war, daſs nach dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse nur isomorphe Substanzen in Bezug auf ihre Äquivalentvolume verglichen werden können, indem nur bei solchen mit Sicherheit angenommen werden kann, daſs die physikalischen Moleküle aus der gleichen Anzahl chemischer Moleküle bestehen.

Im experimentellen Teil folgt zunächst eine Methode, mittels deren man die relative Entfernung der Moleküle voneinander in den Krystallen isomorpher Salze berechnen kann; dazu dienen die beiden Sätze: 1) In den Raumgittern der Krystalle isomorpher Salze verhalten sich die Volume korrespondierender Elementarparallelepipede wie die Äquivalentgewichte der betreffenden Substanzen. 2) In jedem Raumgitter giebt es Elementarparallelepipede, deren Flächen den Symmetrieebenen, deren Seiten den Axen des Krystalls parallel sind. Hat man also Axenverhältnisse und Äquivalentvolume für eine Reihe isomorpher Körper bestimmt, so kann man die relative Entfernung der Moleküle für beliebige Richtungen in den Krystallen finden. Der Bequemlichkeit halber setzt man die Volume der Elementarparallelepipede gleich den Äquivalentvolumen und berechnet dann Axenverhältnisse, die der Verfasser die „topischen Axenverhältnisse“ nennt und welche die gewünschten Relationen direkt geben. Der Verfasser hat diese Bestimmungen für zwei Reihen von Salzen ausgeführt, nämlich für KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4 und $NH_4H_2AsO_4$ einerseits, sowie für $KMnO_4$, $RbMnO_4$, $CsMnO_4$, NH_4MnO_4 und $KClO_4$ andererseits. Er kommt zu dem Schluſs: 1) Wird im Kaliumphosphat oder im Ammoniumphosphat das Phosphoratom durch das Arsenatom ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der physikalischen Moleküle von einander im Krystall und zwar fast gleichmäſsig nach allen Richtungen. 2) Wird im Kaliumphosphat oder im Kaliumarsenat das Kaliumatom durch die Ammoniumgruppe ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der Krystallbausteine von einander, aber vorwiegend in der Richtung der Hauptaxe, während in der Richtung der Nebenaxen nur eine minimale Änderung vor sich geht. Daraus geht hervor, daſs das Krystallmolekül der untersuchten Phosphate aus acht chemischen Molekülen besteht.

Bei den Permanganaten und Perchloraten ergaben die Untersuchungen, daſs beim Ersatz eines Metallatoms in der Richtung der Makro-Axe fast gar keine Änderung vor sich geht, während beim Ersatz des Mn durch Cl nach allen Richtungen die Entfernung der Moleküle sich gleichmäſsig ändert. Daraus wird geschlossen, daſs bei diesen Salzen die Krystallmoleküle aus vier chemischen Molekülen bestehen.

Bei einem Vergleich der Äquivalentvolume isomorpher Substanzen kommt der Verfasser zu folgendem Schlusse: Bei isomorphen Reihen beobachtet man mit einer Vergröfserung des Molekulargewichts zugleich eine Vergröfserung des Äquivalentvolumens, wenn die Elemente, durch welche die verschiedenen Glieder der Reihe sich unterscheiden, einer Gruppe im periodischen System angehören; ist dies letztere nicht der Fall, so steht das Molekulargewicht zum Äquivalentvolumen in gar keiner Beziehung. *E. Weinschenk.*

Wie die Theorie der Lösungen entstand, von J. H. VAN'T HOFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 6—19.)

Der Bericht über den hochinteressanten, von VANT' HOFF vor der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag schildert in fesselnder Weise, wie man Schritt für Schritt zur jetzigen Theorie der Lösungen gelangte. VAN'T HOFF weist am Schlusse darauf hin, dafs die Theorie der elektrolytischen Dissoziation noch keineswegs erwiesen sei, wohl aber bisher viel geleistet habe. *Moraht.*

Über die Natur des osmotischen Druckes, von G. MAGNANINI. (*Atti R. Acc. Lincei* [1893] **9**, 268.)

Fortsetzung der Polemik gegen Naccari (*Diese Zeitschr.* **5**, 238 R.), speziell gegen dessen letzte Veröffentlichung über diesen Gegenstand (*Diese Zeitschr.* 5, 398 R.), in welcher NACCARI den mathematischen Beweis dafür zu erbringen sucht, dafs das VAN'T HOFFsche Gesetz mit seinen Beobachtungen an Zuckerlösungen im Widerspruch stehe. Verfasser weist die Unrichtigkeit dieser Beweisführung nach. *Sertorius.*

Die Knicke der Hydrattheorie, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 30—31.)

PICKERING hält seine früheren Schlufsfolgerungen gegenüber der Kritik von MEYERHOFFER (*Diese Zeitschr.* 5, 485 R.) aufrecht. *Moraht.*

Über die Hydrattheorie der Lösungen, von F. FLAWITZKY. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte z. Moskau,* 1894, No. 10.)

Vortragender entwickelt die Hydrattheorie, um die Abweichungen der Elektrolyte vom RAOULTschen Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung zu erklären; im Falle der Bildung von Hydraten in der Lösung wird die PLANCKsche Formel der Molekulardepression des Gefrierpunkts vom Vortragenden modifiziert. Die mathematischen Darlegungen entziehen sich der Möglichkeit einer kurzen Wiedergabe. *Walden.*

Über die Löslichkeitserscheinungen, von W. TIMOFEJEW. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte z. Moskau,* 1894, No. 10.)

TIMOFEJEW hat die Löslichkeit in den Alkoholen der CH_3OH-Reihe und den Säuren der Ameisensäurereihe für $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $Hg(CN)_2$, CdJ_2 und für eine grofse Anzahl organischer Körper ermittelt und findet, dafs die Formulierung der Resultate durch die von J. SCHROEDER gegebene Gleichung geschehen kann. *Walden.*

Über die Dissoziation des Kaliumtrijodids in wässerigen Lösungen, von A. JAKOWSCIN. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte z. Moskau,* 1894, No. 10.)

Es wird hingewiesen auf die Möglichkeit der Anwendung semipermeabler Membranen zur Untersuchung der nichtelektrolytischen Dissoziation in Lösungen. Diese Methode wurde zur Messung des Zerfalls von KJ_3 angewandt und durch die GULDBERG-WAAGEsche Gleichung über den Gleichgewichtszustand geprüft.

Die Resultate sprechen nach dem Vortragenden zu Gunsten der Lösungstheorien von BERTHELOT und MENDELEJEW. *Walden.*

Die magnetische Rotation von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die des Chlornatriums, Chlorlithiums und Chlors, von W. H. PERKIN. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 20—28.)

Über die Potenzialdifferenz zwischen wässerigen und alkoholischen Lösungen desselben Salzes, von ADOLFO CAMPETTI. (*Atti R. Acc. Scienze. Torino* **29**, 62.)

Verfasser untersuchte die elektromotorischen Kräfte, welche an der Berührungsstelle wässeriger und alkoholischer Lösungen von Ammonium-, Lithium-, Calcium-, Kupfer-, Zink-, Cadmiumchlorid-, Zink- und Cadmiumjodid thätig sind. Es wurden zwei oder drei wässerige Lösungen verschiedener Konzentration mit einer alkoholischen Lösung zusammengebracht und gefunden, dafs die elektromotorische Kraft bei Ammoniumchlorid, Lithiumchlorid, Calciumchlorid, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und Zinkjodid mit zunehmender Konzentration steigt, bei Kupferchlorid und Cadmiumjodid dagegen fällt.

Sertorius.

Über die minimal-elektromotorische Kraft, welche zur Elektrolyse der gelösten Alkalisalze erforderlich ist, von C. NOURRISSON. (*Compt. rend.* **118**, 189—192.)

Verfasser kommt auf Grund thermochemischer Erwägungen zu dem Schlusse: „Dafs die minimal-elektromotorische Kraft, welche zur Elektrolyse eines gelösten Alkalisalzes erforderlich ist, einerseits für die Sauerstoffsalze, andererseits für die Halogensalze derselben Säure konstant ist.“ Die angestellten Versuche haben diesen Satz bestätigt. *Rich. Jos. Meyer.*

Über das thermische Verhalten von Flüssigkeiten, von WILLIAM RAMSAY und SYDNEY YOUNG. (*Phil. Mag.* [5] **37**, 215—218.)

Untersuchung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen, II. **Lösungswärme,** von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 67—75.)

Über die BECKMANN'sche Methode der Siedepunktsbestimmung zur Ermittelung des Molekulargewichtes, von G. BARONI. (*Gazz. chim.* **23**, II, 249—291.)

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dafs durch Aufserachtlassen des Barometerstandes bei Bestimmungen nach der Siedepunktmethode nicht unerhebliche Fehler entstehen, und führt eine Reihe experimenteller Belege dafür an. Er glaubt auch die auffallenden Beobachtungen von PARIZEK und SULE (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1408) durch Nichtbeachtung dieses Umstandes erklären zu können. *Sertorius.*

Über Löslichkeitsverminderung, von F. W. KÜSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 324—328.) Vorläufige Mitteilung.

Anknüpfend an die Beobachtung von NERNST (*Zeitschr. phys. Chem.* [1890] **6**, 16), dafs z. B. aus reiner Valeriansäure beim Schütteln mit Wasser mehr Säure in das Wasser übergeht, als aus einer mit einer fremden Substanz versetzten Valeriansäure, und dafs der relative Betrag dieser Löslichkeitsverminderung bestimmt ist durch die Anzahl der fremden Moleküle, welche sich auf 100 Moleküle Valeriansäure in der Lösung vorfinden, untersuchte KÜSTER das Verhalten von Phenol gegen gesättigte Kochsalzlösung; die Bestimmung des ge-

lösten Phenols geschah durch Titration mit Brom (*Journ. prakt. Chem.* [2] 17, 390). Versuche, in denen wechselnde Mengen Benzol, Chloroform und Vinyltribromid in je 10 g Phenol gemischt wurden, ergaben für den Ausdruck

$$\frac{L_0-L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s} \cdot \frac{V}{V_0} = \text{konst.}$$

vorzügliche Konstanz. Es bedeutet L_0 die Löslichkeit des reinen Phenols, L die Löslichkeit des Phenols nach Zusatz der fremden Substanz, die sich in Wasser gar nicht, oder nur ganz wenig lösen darf, g_L die angewandten Gramme Lösungsmittel, M_L das Molekulargewicht des Lösungsmittels, g_s die Gramme zugesetzter Substanz, M_s das Molekulargewicht der Substanz, V_0 das ursprüngliche Volum des Phenols und V das Volum des Phenols nach dem Auflösen der zugesetzten Substanz. Es ergiebt sich für k etwa der Wert 1.15; die gleiche Zahl leitet sich aus den zahlreichen Versuchen von Nernst ab (*Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 31, 32, 575, 576). *Moraht.*

Über eine auf Titration gegründete Methode der Molekulargewichtsbestimmung an gelösten Substanzen, von F. W. Küster. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 328—331.)

Als Ersatz für die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung wendet Küster unter Benutzung der in vorstehend referierter Arbeit festgestellten Konstante k (Mittel zahlreicher Versuche 1.125) folgende Methode an. Man beschickt mehrere Schütteltrichter von etwa 100 ccm Inhalt mit je 25 ccm einer wässerigen, bei Zimmertemperatur mit Chlornatrium und Phenol gesättigten Lösung und mit 10 ccm Phenol, das sich aus konzentrierter Kochsalzlösung mit Wasser gesättigt hat. In die einzelnen Trichter, mit Ausnahme eines Trichters, giebt man gewogene Mengen der auf ihr Molekulargewicht zu untersuchenden Substanzen, die sich genügend in Phenol, möglichst wenig, oder gar nicht in Wasser lösen müssen, schüttelt die Trichter ohne Temperaturerhöhung je zwei Minuten und läfst stehen. Nach dem Absitzen schiebt man in die Trichterrohre etwas reine Watte und filtriert durch diese die wässerige Lösung unter Verwerfung der ersten Cubikcentimeter in luftdicht zu verkorkende Kölbchen von etwa 50 ccm. Dann giebt man je 10 ccm der Filtrate aus allen Trichtern in gut verschliefsbare Flaschen von etwa 250 ccm Inhalt, setzt dazu je 25 ccm Bromid-Bromatlösung von bekannter Wirksamkeit und je 10 ccm 10%iger Salzsäure. Nach 1/2 Stunde fügt man je 10 ccm Jodkaliumlösung (42 g Salz im Liter) hinzu und titriert nach 1/4 Stunde mit Thiosulfat (etwa 1/20 normal) zurück (vergl. *Journ. prakt. Chem.* [2] 17, 390). War bei Gegenwart von Phenol Brom zur Bildung von Tribromphenol verbraucht, so war der Minderverbrauch an Thiosulfat proportional der Phenollösung. Es ist dann

$$M = 1.125 . g_s \frac{94}{10} \cdot \frac{L}{L_0 - L},$$

worin g_s die angewandten Gramme Substanz, 94 das Molekulargewicht der Phenols, 10 die Menge desselben und $\frac{L_0 - L}{L}$ die „relative Löslichkeitsverminderung“ (vergl. voriges Referat) ist. *Moraht.*



frierpunkte von Legierungen mit Thallium als Lösungsmittel, von C. T. Heycock und F. H. Neville. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 31—35.)

Als mittlere Gefrierpunktserniedrigung für Lösungen fremder Metalle in allium (Au, Ag und Pt) ergiebt sich für 1 At. Metall in 100 At. Thallium 1 °C.; die latente Schmelzwärme von 1 g Thallium ist 5.12 Kalorien. *Moraht.*

e elektrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Salzen, besonders des Calciums, Strontiums und Baryums, von A. C. Mac Gregory. (*Wied. Ann.* **51**, 126—139.)

er die elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen, von G. Carrara. (*Gazz. chim.* **23**, 587.)

Verf. ist der Ansicht, dafs das optische Drehungsvermögen der Lösungen Salzen aktiver Säuren oder Basen auf elektrolytische Dissoziation zurückführen sei. Das merkwürdige Verhalten der Salze der Chinaalkaloide, welches demans beobachtete (*Lieb. Ann.* **182**, 33), dafs durch Zusatz von Säuren zu entsprechenden Salzen zuerst eine schwache Steigerung, dann aber eine gressive Abnahme des Drehungsvermögens auftritt, würde sich in dieser Weise fach erklären. Die Salze werden mit einem der Produkte ihrer elektrolytischen soziation zusammengebracht, wodurch diese letztere gehindert wird; die Zahl freien Jonen wird vermindert, daher die Abnahme des Drehungsvermögens. Einwand, dafs demnach die Salze dasselbe Drehungsvermögen haben fsten, wie die die Aktivität bedingende Säure oder Base, was mit den Thathen nicht immer übereinstimmt, glaubt Verf. dadurch entkräften zu können, er sagt, es handle sich in diesen Fällen um schwache Säuren (Weinsäure, mphersäure, Äpfelsäure) und Basen, welche in Lösungen wenig dissoziieren. rf. stellt Versuche hierüber in Aussicht.) Das Verhalten der Salze des Niins jedoch, welche schwach rechtsdrehend sind, während die Base selbst k links dreht, vermag Verf. mit seiner Hypothese nicht in Einklang zu ngen und verzichtet auf eine Erklärung desselben, glaubt jedoch, dafs zur lärung der meisten Fälle diese Hypothese bessere Dienste thue als irgend e andere. *Sertorius.*

er den Einflufs der Chlormetalle auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers, von Klimenko. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte z. Moskau,* 1894, No. 10.)

Die Versuche wurden mit den Chloriden von Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, und Cd durchgeführt mit demselben Resultat, wie bei den früheren Verhen des Vortragenden; die Menge des freien Chlors war verschieden in den schiedenen Gruppen und änderte sich in jeder derselben mit der Änderung Atomgewichts des Metalls. Bei Anwendung der Chloride von Mn und Co rden die Superoxyde dieser Metalle erhalten. *Walden.*

er die Emission der Gase, von F. Paschen. (*Wied. Ann.* **51**, 1—39.)

Während Sauerstoff und Stickstoff in Schichten von einigen Dezimetern ke und unter Atmosphärendruck keine Absorptionsstreifen geben, liegen für hlensäure von Zimmertemperatur und für Wasserdampf von 100° die Abptionsstreifen in denselben Spektralbereichen, wie die entsprechenden Emisnsstreifen bei höherer Temperatur. Mit Ausnahme eines Wasserdampfmaximums schieben sich die Intensitätsmaxima mit wachsender Temperatur nach dem niger brechbaren Teile des Spektrums. Hinsichtlich der Intensität ist zu berken, dafs die CO_2- und H_2O-Mengen, die in einer 83 cm dicken Schicht

Zimmerluft enthalten sind, scharfe Absorptionsstreifen ergeben. Daher enthalten die terrestrischen Banden in LANGLEYS Sonnenspektrum sämtliche CO_2- und H_2O-Absorptionen. Die Absorption des flüssigen H_2O gehört mehr dem weniger brechbaren Ende des Spektrums an, doch entspricht einer der Hauptabsorptionsstreifen einem Absorptions- und Emissionsmaximum des gasförmigen. Da sich der Hauptabsorptionsstreifen der Kohlensäure mit wachsender Schichtdicke nicht verbreitert, so ist die ZÖLLNER-WÜLLNERsche Anschauung, dafs die Emission der Gase mit wachsender Schichtdicke ein kontinuierliches Spektrum ergiebt, unrichtig. *Hofmann.*

Das photographische Spektrum von elektrolytischem Eisen, von NORMAN LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* **54**, 359—361.)

Die Arbeit ist nur im Auszug wiedergegeben, welcher eine Vergleichung des von LOCKYER photographierten Eisenspektrums mit dem von KAYSER und RUNGE, sowie von MC CLEAN beobachteten Spektren enthält. *Moraht.*

Über die Zersetzung von Flüssigkeiten durch Berührung mit gepulverter Kieselsäure u. a., von G. GORE. (*Chem. News* **69**, 22—24, 33, 43—46.)

Die ausführliche, auf zahlreiche Substanzen in verschiedenen Lösungen und mit verschiedenen Pulverarten ausgedehnte Untersuchung führt zu dem Schlusse, dafs die Fähigkeit, gelöste Substanzen aus Flüssigkeiten zu entziehen, eine gemeinsame Eigenschaft fein verteilter fester Körper ist. Der Grad der Entziehung ist abhängig: 1) von der Art des angewandten Pulvers, 2) von der Feinheit des Pulvers, d. h. der Gröfse seiner Oberfläche, 3) von der Art der gelösten Substanz, 4) von dem Verhältnis des Pulvers zur gelösten Substanz, 5) von der Art des Lösungsmittels, 6) von dem Verhältnis des Lösungsmittels zum Pulver, 7) von dem Verhältnis der gelösten Substanz zum Lösungsmittel und 8) etwas von der Temperatur. Die Vereinigung tritt schnell ein; lange Versuchsdauer übt nur wenig Einflufs aus. Fein ausgefällte Kieselsäure besitzt diese Eigenschaft im hervorragendsten Grade, und zwar am meisten gegen alkalische Körper. *Moraht.*

Anorganische Chemie.

Die Oxyde der Elemente und das periodische Gesetz, von R. M. DEELEY. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 106—115.)

DEELEY entwirft Diagramme in Tabellen, in welchen die Abscissen die Atomgewichte der Elemente und die Ordinaten die Quotienten der spezifischen Gewichte ihrer beständigsten Oxyde und der Atomgewichte der Elemente darstellen. Durch die so gewonnenen Perioden erhält er eine andere Klassifikation der Elemente, als die MENDELEJEFFsche; beispielsweise wird Skandium als Ekalithium und Vanadin als Ekabor aufgefafst. Näheres vergl. das Original. *Moraht.*

Die Phasen und Bedingungen chemischer Umsetzung, von V. H. VELEY. (*Phil. Mag.* [5] **37**, 165—184.)

Enthält die Sonnenatmosphäre Sauerstoff? von DUNER. (*Compt. rend.* **117**, 1070—1071.)

Nach Ansicht des Verfassers sind die beiden Banden (A und B), welche im Absorptionsspektrum der Sonne den Sauerstoff repräsentieren sollen, tellurischen Ursprungs. *Rich. Jos. Meyer.*

er das Absorptionsspektrum des Ozons, von Prof. SCHOENE. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau,* 1894, No. 10.)

Dasselbe besteht aus 13 mehr oder weniger intensiven Banden; gleichtig machte der Vortragende Angaben über das Minimum des spektroskopisch :hweisbaren Ozons.

Vom selben Vortragenden wurde noch eine Mitteilung gemacht über die ıultate seiner spektroskopischen Untersuchungen über das atmosphärische ›n; morgens enthalten die niederen Luftschichten weniger Ozon als abends, ı Maximum des Ozongehalts entfällt auf die Monate Februar und März, alsın tritt eine Abnahme auf, um im Juni das Minimum zu erreichen und ıach wieder zuzunehmen. Während des Gewitters und starker Regengüsse gt das Spektroskop nur die Anwesenheit von Ozon. *Walden.*

er die wahrscheinliche Bildung des atmosphärischen Ozons und Wasserstoffhyperoxyds, von Prof. KLIMENKO. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat u. Ärzte zu Moskau,* 1894, No. 10.)

Es wird hingewiesen auf die Möglichkeit der Bildung gesagter Körper bei · Oxydation leicht veränderlicher, z. B. organischer Körper, im Sonnenlicht. *Walden.*

er die Herstammung des Wasserstoffhyperoxyds der atmosphärischen Luft und der atmosphärischen Niederschläge, von A. BACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 340—344.)

Verf. stellt die Hypothese auf, das Wasserstoffsuperoxyd der Atmosphäre ıre von einer vorübergehenden Bildung von Überkohlensäure durch Einfluſs ı Sonnenlichtes auf die Kohlensäure und Feuchtigkeit der Luft und späteren :fall derselben her, im Sinne der Gleichungen: $3H_2CO_3 = 2H_2CO_4 + CH_2O$ $:CO_2 + 2H_2O_2 + CH_2O = 2CO_2 + 2H_2O + O_2 + CH_2O$, was mit der BAEYERschen ›ichung $CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$ übereinstimmt. Die Bildung von Formaldehyd ı Kohlensäure und Wasser durch den Einfluſs des Lichtes wurde experimentell viesen. Durch Zersetzen von Baryumsuperoxyd in der Kälte durch Kohlenıre, Ausschütteln mit Äther, Filtrieren und Versetzen der ätherischen Lösung t gekühlter alkoholischer Sodalösung wurden sehr zersetzliche Kryställchen ıalten, die vielleicht überkohlensaures Natrium waren. *Moraht.*

er die Einwirkung von Natrium auf Wasser, von M. ROSENFELD. (*Journ. pr. Chem.* 48, 599—601.)

Durch Überleiten von Wasserdampf über metallisches Natrium, welches h in einer stumpfwinklig gebogenen Eisenröhre befand, erhielt ROSENFELD in .tter Weise Ätznatron und Wasserstoff, welcher sich als frei von Sauerstoff eres. Die Ursache der Explosionen, welche bei der Reaktion zwischen Natrium d Wasser auftreten, ist demnach nicht in der Bildung von Knallgas zu :hen, sondern scheint in der Bildung von Wasserstoffnatrium und der rauf folgenden plötzlichen Dissoziation dieser Verbindung zu liegen. Solche plosionen lassen sich gänzlich vermeiden, wenn man H_2O-Dampf über ı leitet und die Bildung jener explosiven Verbindung umgeht, indem man n Wasserstoff im Entstehungszustande fortführt. Das Natrium befindet sich eckmäſsig in einem mit zwei seitlichen Tuben versehenen Eisentiegel, welcher t einer durch Schraubenbügel angedrückten Eisenplatte verschlossen ist (M. SENFELD, *Zeitschr. phys. chem. Unterr.* 7, 86—87). *Hofmann.*

Verhalten der flüssigen Legierung von Natrium und Kalium in Berührung mit trockenem Sauerstoff, von G. Stillingfleet Johnson. (*Chem. News* **69**, 20.)

Obige Legierung wird bei gewöhnlicher Temperatur und einem Druck von etwas über eine Atmosphäre bis zu ganz geringen Drucken von trockenem Sauerstoff nicht oxydiert; erst unter Rotglut tritt Entzündung ein. *Moraht.*

Zersetzung von Natriumbioxyd durch Aluminium, von A. Rossel und L. Frank. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 55.)

Eine Mischung von Aluminiumpulver mit Natriumsuperoxyd ist als höchst gefährlich zu bezeichnen, da schon bei Feuchtigkeitsanziehung aus der Luft spontane Verbrennung eintritt. *Moraht.*

Über die Darstellung der Trihydrate des Brom- und Chlorlithiums, von Prof. Flawitzky im Auftrage von A. Bogorodski. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Das Salz $LiBr + 3H_2O$ entsteht beim Abkühlen einer Lösung von 1LiBr und 3.9 H_2O auf -62°, es schmilzt bei $+3.5^\circ$ unter Zerfall in $LiBr.2H_2O$ und H_2O. $LiCl + 3H_2O$ bildet sich beim Abkühlen von LiBr + 5Th.H_2O auf -25° und zersetzt sich bei -9°. Vergl. *Diese Zeitschr.* **5**, 489. *Walden.*

Über Molekularschmelzpunkte der Hydrate einiger Metallhaloide, von J. Panfilow. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Die Molekularschmelzpunkte $M \times (273 + t)$, d. h. Produkte aus dem Molekulargewichte und der absoluten Schmelztemperatur, sind für verschiedene Hydrate desselben Metallhaloids nahezu gleich; z. B.

$LiCl.H_2O$	: t = 98°	M = 60.5	Molekul. t = (98 + 273) × 60.5	= 22445
$LiCl.2H_2O$	: t = 21.5°	M = 78.5	„	= 23118
$LiBr.H_2O$	: t = 115°	M = 105	„	= 40740
$LiBr.2H_2O$	: t = 44°	M = 123	„	= 38992
$LiBr.3H_2O$	: t = 35°	M = 141	„	= 38987.

Es treten indessen auch Ausnahmen auf. *Walden.*

Untersuchung des Trihydrats des Jodlithiums, von A. Firssow. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* **25**, 467—472.)

Das von Rammelsberg entdeckte und wenig untersuchte Salz $LiJ.3H_2O$ stellte den bisher einzigen, einfachsten Fall für ein Trihydrat des Haloidsalzes eines einatomigen Metalls dar; Verf. hat eine eingehendere Untersuchung desselben durchgeführt und das Salz dargestellt durch Neutralisieren von Lithiumkarbonat. Beim Eindunsten im Schwefelsäureexsiccator krystallisierten bei 0° schiefe symmetrische Prismen vom Schmelzpunkt 72°; die erhaltenen Krystalle sind klar und überaus elastisch, indem die Prismen ohne zu brechen sich zum Ring biegen lassen. Um aus dem Trihydrat durch Wasserentziehung ev. das Di- und Monohydrat zu erhalten, wurde das erstere sowohl mit verdünntem, als auch mit absolutem Alkohol unter Erwärmen behandelt, wobei jedoch stets das unveränderte Trihydrat auskrystallisierte. Der Versuch, analog den Angaben Rammelsbergs, das wasserfreie Jodlithium zu erhalten durch Verdunstenlassen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bei Temperaturen nicht unterhalb 15°, verlief negativ. Dagegen verlor das Trihydrat beim Trocknen im Luftbade bei 120°, also im geschmolzenen Zustand, ein Molekül Wasser (= 9.8%, theor. 9.58%), wobei in der nachher erstarrten Masse immer noch die charakteristischen Krystalle des dreifach gewässerten Jodlithiums wahrnehmbar waren. Direkte

ersuche im Destillationsapparate zeigten, dafs das geschmolzene Jodlithium st gegen 200° zu sieden beginnt; bis 240° gehen etwa 13% Wasser weg, ährend das Salz $LiJ.3H_2O$ 28.73% Wasser enthält. Das Hydrat des Jod- hiums übertrifft die Hydrate des Chlor- und Bromlithiums an Beständigkeit.

Walden.

ber die Hydrate des Brom- und Jodmagnesiums, von J. Panfilow. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau,* 1894, No. 10.)

Das Hydrat $MgBr_2.10H_2O$ wurde erhalten beim Abkühlen einer 47.8% sserigen Magnesiumbromidlösung auf − 16°. Die undurchsichtigen, feinen ifelchen schmelzen bei + 11.5 bis + 12.5° unter Zerfall in $MgBr_2.6H_2O$ und $_2O$. $MgJ_2.10H_2O$ bildet sich beim Abkühlen einer 58%igen MgJ_2-Lösung f + 8° in Form feiner, farbloser Täfelchen, die bei + 23° unter Zerfall in $J_2.8H_2O$ und $2H_2O$ schmelzen. *Walden.*

e Unempfindlichkeit des Ätzkalks, Teil II, von V. H. Veley. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 1—8.)

Die Untersuchung ergiebt, dafs trockenes Chlor sich bei gewöhnlicher mperatur nicht mit trockenem Kalk verbindet. Unter 300°, wo teilweiser satz von Sauerstoff durch Chlor eintritt, läfst sich eine deutliche Umsetzung ht beobachten. *Moraht.*

er Cerbichromat und die Trennung des Cers von Lanthan und Didym, von G. Bricout. (*Compt. rend.* 118, 145—146.)

Cerbichromat bildet sich in kleinen, orangeroten Krystallen, wenn man e Lösung von Cerkarbonat in Chromsäure mittels eines Stromes von 2.5 bis Volt unter Anwendung einer positiven Elektrode von grofser Oberfläche ktrolysiert. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $CeO_2.2CrO_3.2H_2O$. sser zersetzt das Salz unter Bildung eines gelben Chromates, welches durch tere Einwirkung von Wasser alle Chromsäure abgiebt und Cerhydroxyd ückläfst. Lanthan und Didym, welche keine höheren Oxyde bilden, wie das ·, geben unter denselben Bedingungen bei der Elektrolyse keinen Nieder- lag. Man kann auf diese Thatsache eine Trennung des Cers von Lanthan l Didym basieren. *Rich. Jos. Meyer.*

tiz über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs, von J. Alfred Wanklyn. (*Chem. News* **69**, 27.)

Dampfdichtebestimmungen von Kohlenwasserstoffen, die durch sorgfältige ktionierte Destillation erhalten waren, ergaben häufig Formeln, welche Wanklyn der Ansicht führen, dafs das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs 6 sei.

Moraht.

alyse der natürlichen brennbaren Gase von Torre und Salsomaggiore, von D. Gibertini und A. Piccinini. (*Gazz. chim.* **23**, 559.)

Bei Torre (Parma) entströmt kleinen, mit Schlamm gefüllten Kratern ein uch- und farbloses, brennbares Gas in grofser Menge, das angezündet mit blicher, schwach leuchtender Flamme brennt und das spezifische Gewicht 439 zeigt. Das Gas von Salsomaggiore besitzt das spezifische Gewicht 184. Die quantitative Analyse ergab für 100 Volumen folgende Zusammen- zung:

	Gas von Torre:	Gas von Salsomaggiore:
CO_2	4.25	2.55
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	0.05	0.44
O	0.90	0.79
CO	0.12	0 34
CH_4	91.49	90.78
N	3.20	4.96
	100.01	99.86

Sertorius.

Studien über die Bildung der Kohlensäure und die Absorption des Sauerstoffes durch von Pflanzen losgelöste Blätter. — Versuche bei gewöhnlicher Temperatur, unter der Mitwirkung biologischer Prozesse, von M. Berthelot und G. André. (*Compt. rend.* 118, 104—112.)

Über eine Methode zur Verfolgung des Gaswechsels zwischen lebenden Wesen und der sie umgebenden Atmosphäre, von M. Berthelot. (*Compt. rend.* 118, 112—114.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle, von A. Verneuil. (*Compt. rend.* 118, 195—198.)

Wenngleich sich die vorliegende Untersuchung mit den organischen Produkten obiger Reaktion beschäftigt, so dürfte sie doch auch für den Anorganiker nicht ohne Interesse sein. Aus dem schwarzen Rückstand, welcher bei der Darstellung der schwefligen Säure aus Kohle und Schwefelsäure zurückbleibt, konnten, abgesehen von einigen amorphen Körpern, nach einem ziemlich mühsamen Reinigungsverfahren in nicht unbeträchtlicher Menge zwei Säuren isoliert werden, nämlich die Mellithsäure (Benzolhexakarbonsäure) und die Benzolpentakarbonsäure. — Ob diese Säuren wirklich direkt durch Oxydation des Kohlenstoffs entstehen oder ob sie Oxydationsprodukte wasserstoffhaltiger Verbindungen sind, bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten. *Rich. Jos. Meyer.*

Über Verbindungen des Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen, von Woldemar Feldt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 401—406.)

Durch langsames Eintragen von alkoholischem Hydroxylamin zu der erwärmten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Kobaltchlorür und 4 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in einer Wasserstoffatmosphäre fällt das Kobalt in rosa Krystallnadeln als das Salz $CoCl_2.2NH_3O$ aus. Dasselbe ist in verschlossenen Gefäfsen beständig, zersetzt sich an der Luft und verpufft beim Erhitzen. In ähnlicher Weise erhält man aus wässeriger Lösung der Sulfate das dem ersten äufserlich ähnliche, etwas beständigere Sulfat $CoSO_4.NH_3O+2H_2O$. Oxydiert man den durch Mischen der alkoholischen Lösungen von Kobaltchlorür und freiem Hydroxylamin entstehenden rosa Niederschlag durch Einpressen von Sauerstoff, so hinterbleibt ein braungrauer Niederschlag von der Formel $CoOCl.2NH_3O$. Suspendiert man denselben in stark gekühltem Alkohol und fügt tropfenweise gekühlte alkoholische Salzsäure hinzu, so entsteht eine dunkelgrüne Lösung, welche beim Stehen in der Kältemischung einen gelben krystallischen Niederschlag von $CoCl_3.6NH_3O$ liefert. Das Salz setzt sich mit Ammonoxalat um unter Bildung der gelben Verbindung $Co_2(C_2O_4)_3.12NH_3O$. Durch allmähliches Versetzen der erhitzten wässerigen Lösung von 4 Mol. Manganchlorür und

1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat mit alkoholischem Hydroxylamin erhält man eine klare Lösung, welche beim Erkalten und Zusatz von Alkohol eine beständige Verbindung fallen läfst, die nach dem Trocknen bei 120° die Formel $MnCl_2.2NH_3O$ besitzt. Beim Erhitzen auf 150—160° tritt plötzliche Zersetzung ein. Ähnlich wie das entsprechende Kobaltsalz entsteht das weifse wasserunlösliche Sulfat $MnSO_4.NH_3O+2H_2O$. Analoge Kupfer- und Quecksilbersalze darzustellen, gelang nicht. *Moraht.*

Über Halogenstickstoffverbindungen, von TH. SELIWANOW. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau,* 1894, No. 10.)

Die Halogenamide gestatten keine Ersetzung des Halogens durch OH, NH_2, CN u. a., aus wässeriger Jodkaliumlösung scheiden sie Jod aus, sie vermögen die aromatischen Kohlenwasserstoffe zu chlorieren, bromieren, oder zu jodieren. Man kann die Halogenamide auffassen als Amide der Säuren HOCl, HOBr, HOJ, wonach NCl_3 als das tetiäre Amid der unterchlorigen Säure, NH_2J als sekund. Amid der unterjodigen Säure erscheint. Die Verbindungen ClNO, $ClNO_2$, C_6H_5N-NCl u. a. sind alsdann charakteristische Halogenanhydride. *Walden.*

Darstellung von Phosphor aus den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden mittels Aluminium als Reduktionsmittel und Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate und Chloride, von A. ROSSEL und L. FRANK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 52—55.)

Durch Einwirkung von Aluminium auf geschmolzenes $NaPO_3$ (durch Glühen von Phosphorsalz) entsteht freier Phosphor (28—31 % des im Metaphosphat vorhandenen) neben einem Rückstand von Al_2O_3, Thonerdenatron und Phosphoraluminium, welches durch H_2O zu Al_2O_3, H_3PO_4 und Phosphorwasserstoff zersetzlich ist. Das Phosphoraluminium ist wahrscheinlich Al_3P_5, das auch beim Überleiten erhitzter Phosphordämpfe über heifses Aluminium entsteht. Auch aus allen Ca- und Mg-Phosphaten wird durch Erhitzen mit Al Phosphor in Freiheit gesetzt, bei Gegenwart von Kieselsäure fast quantitativ gemäfs der Gleichung $3Ca(PO_3)_2$, bezw. $6NaPO_3+10Al+3SiO_2=3CaSiO_3$, bezw. $3Na_2SiO_3$ $+5Al_2O_3+3P_2$. Bei Gegenwart von Gyps tritt Explosion ein, weil Sulfate durch Al unter Explosion reduziert werden; auch Chloride werden zersetzt, doch ohne Explosion. — Obige Phosphordarstellung eignet sich als Vorlesungsversuch: man erhitzt vorsichtig 2.1—2.5 Tl. Al, 6 Tl. $NaPO_3$ und 2 Tl. SiO_2 im langsamen Wasserstoffstrom, wobei Phosphor destilliert. *Moraht.*

Über die Verbindung von Wasserstoff und Selen in einem ungleich erwärmten Raume, von H. PÉLABON. (*Compt. rend.* **118**, 142—144.)

Über einige Phosphorchromate, von M. BLONDEL. (*Compt. rend.* **118**, 194—195.)

Die beiden erhaltenen Verbindungen haben die Zusammensetzung $P_2O_5.8CrO_3.3K_2O$ und $P_2O_5.4CrO_3.2K_2O.H_2O$ und bilden sich, wenn man ein Gemisch der beiden Säuren in wenig Wasser mit kohlensaurem Kali versetzt. Die erstere krystallisiert in kurzen, flächenarmen Prismen, welche sich beim Behandeln mit Wasser unter Verlust von Chromsäure und Kali in das zweite, in Nadeln krystallisierende Salz verwandelt. Wendet man das Gemisch der beiden Säuren in einem Mengenverhältnis an, welches unter gewöhnlichen Umständen zur Bildung der chromsäureärmeren Verbindung führen würde, fügt jedoch vor der Zugabe von Alkali zu der Lösung einige Krystalle des chromsäurereicheren Salzes, so krystallisiert das letztere aus, verwandelt sich aber nach kurzer Zeit in die Verbindung 1 : 4 : 2. *Rich. Jos. Meyer.*

Molybdänoxydifluorid - Thalliumfluorid und Molybdänoxytrifluorid-Thalliumfluorid, von FR. MAURO. (*Atti R. Acc. Lincei* [1893] 2. 382.)

Das erste der beiden Salze wurde durch Auflösen von Molybdänsäureanhydrid und Thalliumoxyd in verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhalten; die quantitative Analyse ergab die Formel $MoO_2Fl_2.2TlFl$. Zur Darstellung des zweiten Salzes wurde eine Lösung von Molybdänsäureanhydrid in Fluorwasserstoffsäure durch den Strom zweier Bunsen-Elemente reduziert und dann eine Thalliumfluoridlösung zugesetzt. Das Salz fällt als Niederschlag von der Formel $MoOFl_3.2TlFl$ aus. Ein drittes Salz, Molybdänoxydifluorid-Monothalliumfluorid erhielt Verf. durch Auflösen des ersten Salzes in konz. Fluorwasserstoffsäure und Stehenlassen der Lösung über H_2SO_4. Die Analyse ergab nur 53.33 Tl (berechnet 52.43), entsprechend der Formel $MoO_2Fl_2.TlFl$. *Sertorius.*

Über Hydrate des Ferrojodids, von TH. VOLKMANN. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau,* 1894, No. 10.)

Das Eisenjodür krystallisiert nicht mit $5H_2O$ (SMITH), sondern nach WITTSTEIN als $FeJ_2 + 4H_2O$; aufserdem erhielt der Vortragende beim Abkühlen bis auf -30° das Hydrat $FeJ_2 + 9H_2O$, das bei 0° bis -2.5° schmolz.

Walden.

Über ein neues Vorkommen von Palladiumgold im Kaukasus, von TH. WILM. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 505—507.)

Ist bereits in *Dieser Zeitschr.* 4, 300 abgedruckt.

Notiz über das Natriumplatincyanür, von TH. WILM. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 507—508.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 298. *Walden.*

Der Gefrierpunkt dreifacher Legierungen, von C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE. (*Journ. chem. Soc.* 65, 65—76.)

Gefrierpunktsbestimmungen an Auflösungen von Gold und Cadmium in Sn, Bi, Pb oder Tl erweisen die Existenz der Verbindung AuCd, welches Metall auch das Lösungsmittel ist. Silber und Cadmium bilden, in Sn, Tl und Pb gelöst, die Verbindung Ag_2Cd, in Bi gelöst dagegen wahrscheinlich die Verbindung Ag_4Cd. Aluminium und Gold, in Zinn gelöst, verbinden sich zu Al_2Au.

Moraht.

Über die ANDERSONsche Reaktion, von ALFONSO COSSA. (*Atti R. Acc. Lincei* [1893] 2, 332.)

Verf. wollte feststellen, ob die ANDERSONsche Reaktion [Austritt zweier Moleküle HCl aus den Verbindungen $(C_nH_{2n-5}NHCl)_2PtCl_4$ bei Einfluſs kochenden Wassers unter Bildung des Chlorides einer Platinpyridinbase von der Formel $Cl_2Pt(C_nH_{2n-5}N)_2Cl_2$] auch bei dem Pyridinplatinchlorid eintrete und so allgemeinere Bedeutung gewinne. Das bis dahin nicht bekannte Pyridinplatinchlorid stellte er durch Mischen einer konz. Platinchloridlösung mit einer ebenfalls konz., schwach sauren Pyridinchloridlösung im Überschuſs bei starker Kühlung her. Beim Kochen der wässerigen Lösung treten 2 Mol. HCl aus und es entsteht eine gelbe krystallinische Verbindung von der Formel $Pt(C_5H_5N)_2Cl_4$, welche Verf. „ANDERSONsche Platinoverbindung" nennt (identisch mit Platososemidipyridinchlorid). Wird nicht lange genug gekocht, so entsteht aufserdem noch ein Doppelsalz von der Formel

$$Pt(C_5H_5N)_2Cl_2.(PtC_5H_5NHCl)_2PtCl_4.$$

Auch beim Erhitzen auf 130° entsteht die ANDERSONsche Platinoverbinung. Überläfst man die wässerige Lösung sich selbst, so entsteht neben der NDERSONschen Verbindung das obengenannte Doppelsalz. Mit Königswasser handelt, nimmt die ANDERSONsche Verbindung Chlor auf und geht in die entrechende Platiniverbindung über. Die Identität mit dem Platososemidipyridinlorid geht auch aus dem Isomorphismus mit den komplexen Platinchloridrbindungen von der Formel $Pt\left\{\begin{matrix} p.p. \\ a.a. \end{matrix}\right\}PtCl_2$ (p = Pyridin, a = Ammoniak) rvor. Auch die ANDERSONsche Platiniverbindung mufs nach Verf. auf das lloroplatinosemidipyridinchlorid $\begin{matrix} Cl_2=Pt-p-p-Cl \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix}$ zurückgeführt werden, und cht auf das isomere Platosopyridinchlorid $Cl_2=Pt<\begin{matrix} p-Cl \\ p-Cl \end{matrix}$.

Die Behauptung ANDERSONS, dafs bei Behandlung von Platinosemidipyridinlorid mit überschüssigem Pyridin ein dem Platosaminchlorid entsprechendes atosopyridinchlorid entstehe, fand Verf. nicht zutreffend; es entstehe wahreinlich eine der noch wenig studierten Diplatinoverbindungen, die in jedem lekül 2Pt enthalten. *Sertorius.*

er zusammengesetzte Metallbasen, von A. KURNAKOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 565—618.)

Metallverbindungen des Thioharnstoffs. Schon REYNOLDS, der Entcker des Thioharnstoffs, beobachtete die Fähigkeit dieses Körpers mit Goldd Platinhaloiden Doppelverbindungen zu geben. In der Folge haben CLAUS, LY, PRÄTORIUS-SEIDLER, RATHKE u. a. zahlreiche Verbindungen des Thioharnffs mit den Salzen des Bleis, Cadmiums, Zinns, Wismuts, Silbers, Thalliums d Kupfers isoliert: alle diese Verbindungen enthalten den Thioharnstoff in rm ganzer Moleküle und entsprechen der allgemeinen Formel $MX_m.nCSN_2H_4$ er $MX_m.n.u$, wenn $u = CSN_2H_4$ gesetzt wird. Verf. hat eine eingehende tersuchung dieser Art Doppelverbindungen unternommen.

Platinsalze. Dieselben bilden sich beim Vermischen der Lösungen des loroplatinats und Thioharnstoffs, wobei je nach den gegenseitigen Mengenrhältnissen und der Temperatur verschiedene Verbindungstypen entstehen, — i einem Überschufs des Thioharnstoffs und beim Erwärmen entsteht das löshe gelbe Salz $PtCl_2.4u$, während bei einem Überschufs des Kaliumplatinorürs und beim Operieren in der Kälte unlösliche Niederschläge der Salze $Cl_2.2u$ und $PtCl_2.u$, die gelbrot und orangefarbig sind, sich bilden. Salze vom eren Typus als $PtX_2.4u$ zu erhalten, gelang nicht. Das Salz $PtCl_2.4u$ rstallisiert beim langsamen Verdunsten in gelben sechsseitigen Prismen von udohexagonaler Symmetrie; auf 100° erwärmt, bleibt es unverändert, um t bei höherer Temperatur zu schmelzen und unter vollständiger Zersetzung tallisches schwammiges Platin zu hinterlassen. Gegen chemische Reagentien der Komplex $Pt(CSN_2H_4)_4$ sehr beständig, Schwefelwasserstoff erzeugt keinen ederschlag, Silbernitrat giebt anfangs Fällung von Chlorsilber, um alsdann ferer Zersetzung Platz zu machen; Salzsäure ist ohne Einflufs, konzentrierte wefelsäure wandelt das Salz um in $PtSO_4.4u$ (charakteristisch), Platinchlorid r Natriumplatinchlorid geben einen dunkelfarbigen, aus feinen Kryställchen tehenden, charakteristischen Niederschlag, Alkalien und Alkalikarbonate

liefern Hydrate, während Oxydationsmittel die ganzen Moleküle zerstören. Wird das Salz $PtCl_2.4u$ in gesättigter Lösung mit Bromnatrium behandelt, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von $PtBr_2.4CSN_2H_4$. Analog dem K_2PtCl_4 gegenüber Thioharnstoff verhält sich $K_2Pt(CNS)_4$, wobei sich gelbbraune Täfelchen des Salzes $Pt(CNS)_2.4CSN_2H_4$ bilden. Das vorhererwähnte Sulfat $PtSO_4.4u$ krystallisiert in schwefelgelben, glänzenden Blättchen und setzt sich mit den Baryumsalzen ($Ba(NO_3)_2$, $Ba(CNS)_2$) um unter Baryumsulfatbildung und Austausch der SO_4-Gruppe gegen die entsprechenden negativen Gruppen des gewählten Baryumsalzes. Das so entstandene Nitrat $Pt(NO_3)_2.4u$ bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche, grofse Krystalle des monoklinen Systems, die nach der Entwickelung der Flächen in zwei Typen auftraten. Der beim Vermischen der Lösungen des Salzes $PtCl_2.4u$ und von Platinchlorid entstehende dunkelrote Niederschlag hat die Zusammensetzung $PtCl_2.4u.PtCl_4$, welche Verbindung identisch zu sein scheint mit dem von Reynolds u. a. erhaltenen und als $PtCl_2.(CSN_2H_4)_2HCl$ angesprochenen Körper, der dieselben Eigenschaften besitzt und nur durch ein Plus von 2 Wasserstoffatomen sich unterscheidet.

Das in der Kälte und bei einem Überschufs von K_2PtCl_4 sich bildende Salz $PtCl_2.2u$ stellt einen fleischfarbigen, kleinblätterigen Niederschlag dar, welcher in Wasser unlöslich ist, aber beim Liegen unter Wasser unter Zersetzung eine gelbgefärbte Lösung liefert; beim Stehenlassen mit Pyridin entsteht das Doppelsalz $PtCl_2.2CSN_2H_4.2C_5H_5N$ als weifses krystallinisches Pulver. — Wird statt des Platinsalzes $PdCl_4K_2$ genommen, so entsteht in analoger Weise das Palladiumsalz $PdCl_2.4u$ in orangeroten Nädelchen des rhombischen Systems; diese Verbindung gleicht in ihrem Verhalten dem entsprechenden Platinsalz und giebt wie dieses mit Schwefelsäure oder Sulfaten das hellgelbe Salz $PdSO_4.4CSN_2H_4$, das in Wasser unlöslich, aber ohne Veränderung löslich ist in starker Schwefelsäure.

Auch alkylsubstituierte Harnstoffe geben analoge Verbindungen. Um die Salze vom Typus $PtCl_2.4u$ zu erhalten, wird zur alkoholischen oder wässerigen Lösung des entsprechenden Harnstoffs K_2PtCl_4 tropfenweise hinzugegeben: Die sich bildenden Körper sind krystallinisch, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich. Es wurden dargestellt $PtCl_2.4CSN_2H_3(CH_3)$, $PtCl_2.4CSN_2H_3(C_2H_5)$, $PtCl_2.4CSN_2H_2(C_2H_5)_2$. Triäthylharnstoff reagiert langsam und liefert gelbrote Körnchen vom Typus $PtCl_2.2CSN_2H(C_2H_5)_3$, die Wasser gegenüber recht beständig sind; aus den Mutterlaugen dieses Salzes krystallisiert als orangeroter Körper $PtCl_2.4CSN_2H(C_2H_5)_3$. Phenyl- und Diphenylharnstoff geben ebenfalls Kombinationen mit $PtCl_2$ von gelber Farbe und geringem Krystallisationsvermögen.

Von Salzen gemischter Basen wurden dargestellt: Die Thioharnstoffverbindung der 2. Reisetschen Base β-$PtCl_2.2NH_3.2CSN_2H_4$ in farblosen glänzenden Prismen, sowie des Platopiperidinsalzes β-$PtCl_2.2C_5H_5N$ von Hedin von der Zusammensetzung $PtCl_2.2C_5H_5N.2CSN_2H_4$ (mikroskopische, farblose Prismen). Die entsprechenden α-Verbindungen — Peyronnés Salz und α-$PtCl_2.2C_5H_5N$ — gaben unter den gleichen Versuchsbedingungen keine gemischten Salze. Platoäthylendiaminchlorür giebt $PtCl_2.C_2H_4(NH_2).2u$. Die gemischten Salze liefern mit NH_3 und KOH die freien Basen als weifse Fällungen.

Über die Konstitution der Metallsalze des Thioharnstoffs hatte schon Rathke ganz bestimmte Anschauungen geäufsert; für das Kupfersalz CuCl.u

hatte er die Struktur folgendermafsen angenommen: $\begin{array}{l} H_2N-C-NH.HCl; \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\;\; S-Cu \end{array}$

der Verf. findet, dafs die Eigenschaften der von ihm hergestellten komplexen Platinsalze in bestem Einklang stehen mit einer derartigen Konfiguration.

Metallverbindungen des Thiacetamids. Schon BERNTHSEN und HOFMANN haben einige Verbindungen des Thiacetamids mit Metallsalzen beschrieben. Die neuen Körper gehören zum selben Typus wie die Thioharnstoffderivate. Auch hier sind am charakteristischsten die Salze $PtX_2.(CH_3CSNH_2)_4$. Der Körper $PtCl_2.(CH_3CSNH_2)_4$ entsteht beim Hinzufügen einer verdünnten erwärmten K_2PtCl_4-Lösung zu der alkoholischen erwärmten Lösung von 4 Mol. CH_3CSNH_2 in Form blafsgelber, in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslicher, schiefer Prismen; eine wässerige Lösung desselben giebt mit Na_2PtCl_6 eine orangefarbige Fällung, bestehend aus $PtCl_2.(CH_3CSNH_2)_4.PtCl_4$. Das Salz $PtSO_4.4CH_3CSNH_2$ entsteht durch Lösen des Chlorids in konzentrierter Schwefelsäure und stellt einen in Wasser fast unlöslichen hellgelben, krystallinischen Niederschlag dar. Operiert man mit kalten Lösungen, so resultiert der Körper $PtCl_2.(CH_3CSNH_2)_2$. Wird statt Kaliumplatinchlorür — Kaliumplatinchlorid angewandt, so verläuft die obige Reaktion ganz anders; es bilden sich blaue und violette Körper, die in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich sind und Platin enthalten. Palladiumsalze geben Verbindungen vom Typus $PdX_2.(CH_3CSNH_2)_4$, Kupferchlorid liefert $CuCl.n(CH_3CSNH_2)$, wo $n \leqq 4$ ist; so z. B. ist $CuCl.4CH_3CSNH_2$ in Form schwach gelblicher, grofser Prismen erhalten worden, Wasser und Alkalien zerlegen den Körper, während alkoholische Lösungen verhältnismäfsig beständig sind.

Verbindungen mit Xanthogenamid. Schon DEBUS hat die Metalladditionsprodukte des Xanthogenamids untersucht und für die Kupfersalze die Formeln bewiesen: $CuCl.n(NH_2.CSOC_2H_5)$, wo $n = 1, 2, 3$ und 4 sein kann. Verf. hat die Platinsalze hergestellt, indem er zu der warmen alkoholischen Lösung des in Überschufs genommenen Xanthogenamids die Lösung des K_2PtCl_4 hinzugab. Aus Alkohol krystallisiert das Salz als $PtCl_2.4(NH_2CSOC_2H_5)+C_2H_5OH$, dasselbe gehört zum monoklinen System und verliert im Exsiccator oder bei 70° seinen Krystallalkohol; mit alkoholischem Na_2PtCl_6 giebt es einen orangegelben Niederschlag von $PtCl_2.4(NH_2CS.OC_2H_5).PtCl_4$. — Das Studium der Metallverbindungen aller vorbeschriebenen Thiamide lehrt, dafs an der Salzbildung gleichzeitig sich beteiligen die Metallatome, wie die negativen Radikale; die auffallende Beständigkeit der dabei entstandenen Verbindungen macht es gewifs, dafs in ihnen jedes Molekül des Thiamids mit dem Metallatom durch das Schwefelatom gebunden ist. *Walden.*

Über die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution der Halogendoppelsalze, von N. KURNAKOW. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau,* 1894, No. 10.)

Die Färbung der von BUCKTON, THOMSEN u. a. erhaltenen Salze vom Typus $MCl_2.4NH_3.PtCl_2$ (M = Cu, Zn, Co, Ni) steht in Beziehung zu der vom NH_3 bevorzugten Bindung mit einem der zwei in dem Moleküle befindlichen Metallatome. Die Kupfer-, Kobalt-, Zink- und anderen Salze BUCKTONS von der Formel $(PtCl_2.4NH_3).MCl_2$ sind wie die wasserfreien Haloidsalze genannter Metalle gefärbt. Das Gleiche läfst sich beobachten an den Salzen $(LiCl.nH_2O)MCl_2$.

die von MEYERHOFFER und CHASSEVANT entdeckt wurden. Hieraus kann geschlossen werden, daſs in den angeführten Verbindungen das Wasser zurückgehalten wird vom Chlorlithium; die analoge Konstitution kann man auch für die wasserhaltigen Verbindungen der Chloroplatinate mit den Alkali- und Erdalkalimetallen nachweisen. *Walden.*

Analytische und Angewandte Chemie.

Über die Anwendung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid in der quantitativen Analyse, von F. W. SCHMIDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 225—238.)

Als allgemeine Methode der direkten quantitativen Umwandlung von Metallsulfiden in Metalloxyde wird empfohlen, das ausgewaschene Sulfid nebst Filter noch feucht in einen gewogenen Tiegel zu bringen, mit einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid in Ammoniak zu übergieſsen, zur Trockne zu dampfen und zu glühen. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen $\overset{II}{M}S + Hg(CN)_2 = \overset{II}{M}(CN)_2 + HgS$; $\overset{II}{M}(CN)_2 + O = \overset{II}{M}O + (CN)_2$ [bezw. $\overset{II}{M}(CN)_2 = \overset{II}{M} + (CN)_2$ und $\overset{II}{M} + O = \overset{II}{M}O$]. Eine Merkurrhodanidbildung findet nicht statt; auch hinterläſst das Reagens keinen Rückstand von Paracyan. Die Methode hat sich für Cu, Zn, Bi und Fe bewährt; die gegebenen analytischen Daten sind genau. Aus gesättigten Lösungen von $Hg(CN)_2$ in NH_3 scheiden sich mit der Zeit sehr unbeständige Krystalle aus, deren Analyse die Formel $Hg(CN)_2.NH_3$ ergab. *Moraht.*

Die Bestimmung von Nickel, von J. F. SLEEPER. (*Chem. News* **69**, 15—17.)

Es wird empfohlen, das Nickel, nach Entfernung von Pt, As und Cu durch H_2S und Fortkochen des letzteren, mit karbonatfreier Natronlauge auszufällen, in heiſser verdünnter H_2SO_4 zu lösen, wiederholt mit kaltem konzentrierten Ammoniak zur Trennung von Eisen auszuziehen, und das Nickel aus der ammoniakalischen Lösung unter Benutzung geeigneter Platinelektroden elektrolytisch zu fällen. *Moraht.*

Über die Bestimmung von Platin und Chlor in einer Portion mit Erhaltung der organischen Substanz, von W. GULEWITSCH. (*Tageb. d. Kongr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau* [1894] No. 10.)

Das Platin wird durch H_2S gefällt, das Filtrat mit $CaCO_3$ versetzt, abfiltriert und in dem neuen Filtrat Chlor bestimmt. Aus dem Filtrat von AgCl wird nach vorheriger Entfernung des überschüssigen Silbernitrats der organische Körper extrahiert. *Walden.*

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von ALEX. CLASSEN; **Zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies.** (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 163—165.)

Mit Hilfe mattierter Platinschalen läſst sich Bleisuperoxyd in gröſseren Mengen festhaftend elektrolytisch niederschlagen. Man löſst das Bleisalz in 20 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1.35—1.38), verdünnt auf etwa 100 cc, erwärmt auf 50—60° und elektrolysiert mit einem Strom von 1.1—1.2 Ampère. Bei fortgesetztem Erwärmen ist bei Mengen bis 1.5 g PbO_2 die Fällung nach 3 Stunden, bei gröſseren Mengen nach 4—5 Stunden beendet. Ein Spannungswechsel zwischen 4—8 Volt ist ohne Einfluſs. — Zur Trennung von Pb und Cu ver-

imnt man die 20 ccm HNO_3 auf nur 75 ccm und elektrolysiert die erwärmte Flüssig- :it nur 1 Stunde mit einem Strom von 1.1—1.2 Ampère. In einer zweiten Platin- hale als Kathode elektrolysiert man die abgegossene, mit NH_3 bis zur tiefen aufärbung und dann mit 5 ccm HNO_3 versetzten Flüssigkeit plus den Wasch- issern vom PbO_2 nach dem Verdünnen auf 120—150 ccm kalt mit einem Strom n 1—1.2 Ampère, während eine durchlöcherte mattierte Platinblechelektrode als iode dient. Letztere nimmt den Rest des PbO_2, erstere das Cu auf. Bei Gegen- irt von H_2SO_4 ist ein vorheriges Aufnehmen mit NH_3 und allmähliches Ein- gen in warme HNO_3 nötig, um Lösung zu bewirken. *Moraht.*

iantitative Analysen durch Elektrolyse, von Oscar Piloty. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 280—282.)

Zwecks Erlangung eines eigenen Urteils über den Wert der von Classen pfohlenen Methoden zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse führte :oty im Classenschen Laboratorium zu Aachen eine Anzahl von Metall- stimmungen und -trennungen aus, deren Resultate günstige sind. Die nun- hr erledigte (vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 44) Frage über die Trennung des Wis- ts von Cu, Hg und Pb wurde nicht berührt. *Moraht.*

r quantitativen elektrolytischen Bestimmung des Bleies, von A. Kreichgauer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 315—318.)

Drei Versuchsreihen ergaben, dafs zur elektrolytischen Fällung des Bleies Superoxyd ein Salpetersäuregemisch von 1 Teil Säure (spez. Gew. 1.4) und Teilen Wasser, sowie zweimaliges Waschen mit Alkohol das richtigste ist. ist gleichgiltig, ob man bei 110 oder 200° trocknet; längere Dauer der alyse scheint nicht schädlich zu sein. Die Gröfse der Wasseranziehung igt nicht von der Menge des Niederschlages, sondern von einem minimalen halt desselben an Salpetersäure ab. Bei grofser Vorsicht lassen sich auch ifsere Mengen Superoxyd festhaftend niederschlagen; Stromstärke 0.2 bis ccm Knallgas pro Minute. *Moraht.*

lgemeine Bestimmungsmethode der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak, von H. Pellet. (*Bull. Soc. Chim.* 11, 152.)

Zur Fällung der mit Salpetersäure angesäuerten Phosphatlösung, welche :hstens 0.1 g P_2O_5 enthalten soll, werden 100 ccm Molybdänlösung und 30 ccm er ammoniakalischen Ammoniumcitratlösung verwendet. Nach $^1/_2$stündigem värmen auf dem siedenden Wasserbade wird durch ein doppeltes, gewogenes ter filtriert, mit salpetersaurem, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gegenwart der Citronensäure ver- dert die Abscheidung von Molybdänsäure aus der überschüssigen Molybdän- ıng, so dafs der bei 100° gefällte Niederschlag von phosphormolybdänsaurem mon rein ist. (Nach *Monit. Scientif.* 8, 135.) *Rich. Jos. Meyer.*

.träge zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des „gelben Niederschlages" nach Angaben von Henry Pemberton jr. von W. J. Williams. (*Journ. Frankl. Inst.* 137, 126—128.)

Mehrere Analysenreihen bestätigen den Wert der Pembertonschen Methode Phosphorsäurebestimmung (vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 492, R.) *Moraht.*

rgleiche der Pembertonschen Methode der Phosphorsäurebestimmung mit der amtlichen Methode, von Francis Bergami. (*Journ. Frankl. Inst.* 137, 129—133.)

Zahlreiche Analysen erweisen gleichfalls den hohen Wert von Pembertons

Methode, welche der amtlichen umständlichen Methode mindestens gleichwertig zu sein scheint. Die von PEMBERTON empfohlene Vorsichtsmaſsregel, ganz karbonatfreie Natronlauge zu verwenden, ist überflüssig. *Moraht.*

Beitrag zu PEMBERTONs volumetrischer Methode der Phosphorsäurebestimmung, von BRUNO TERNE. (*Journ. Frankl. Inst.* **137**, 138—140.)

Besprechung der von BERGAMI (vergl. voriges Referat) erhaltenen Resultate und Empfehlung der PEMBERTONschen Methode gegenüber der mühsamen und zeitraubenden amtlichen Methode. *Moraht.*

Volumetrische Bestimmung der Borsäure in der Boraten. Anwendung auf Borverbände, von M. BARTHE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **29**, 163—168.)

Als Indikator dient der rote alkoholische Auszug der Blumenblätter von Althaea rosea (bereitet durch Behandeln von 2 g Blüten mit 50 ccm Alkohol und 50 ccm destilliertem Wasser). Die grüne Färbung, welche diese Tinktur alkalischen Lösungen erteilt, wird nämlich durch Borsäure nicht geändert. Man fügt die Lösung des Borates zu einem abgemessenen Volum $^1/_{10}$ normal H_2SO_4, bis die grüne Farbe eben erscheint. Dann ist alle H_2SO_4 durch die Basis des Borates gesättigt. Die freie Borsäure wird alsdann nach M. THOMSON (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 839 R.) mit Ätzkali und Phenolphtalein bei Gegenwart von Glycerin titriert. *Hofmann.*

Automatische Universalbürette, von M. P. GUICHARD. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **29**, 156—157.)

Die Titerflüssigkeit befindet sich in einer weiten niederen Flasche, welche durch einen dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen ist. Durch die mittlere Bohrung geht ein Steigrohr, welches in die Bürette bis zu deren O-Punkt sich einsenkt. Durch die zweite Öffnung des Stopfens kann mit einem Gummiball ein Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt werden, wodurch diese in die Bürette gehoben wird. Durch die dritte Öffnung kann die nicht verbrauchte Lösung in die Flasche zurückgelassen werden. *Hofmann.*

Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat, von F. W. KÜSTER. (*Journ. pr. Chem.* **48**, 595—598.)

Ein elektrisches Gebläse, von H. N. WARREN. (*Chem. News* **69**, 27.)

In einem geeigneten Apparat (vergl. Figur im Original) wird angesäuertes Wasser durch den elektrischen Strom zerlegt und die Gase in eine passende Gebläselampe geleitet, wodurch man ein einfaches und leicht regulierbares Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläse erhält. *Moraht.*

Extraktionsapparat zur Analyse von in Wasser und anderen Flüſsigkeiten gelösten Gasen, von EDGAR B. TRUMAN. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 43—51.)

Vergl. Figur im Original. In Wasser gelöste Kohlensäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgegeben und Sauerstoff völlig durch Kochen ausgetrieben. *Moraht.*

Ein Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren, von CARL ULLMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 379—382.)

Die Einschmelzröhren werden dadurch vor Explosion durch inneren Druck geschützt, daſs sie während des Erhitzens in besonderen Stahlröhren und in einem geeigneten Schieſsofen (vergl. Figuren im Original) einem ähnlichen äuſseren Druck von Äther- oder Benzindämpfen ausgesetzt werden. *Moraht.*

nalyse von Phosphorzinn mittels flüssigem Brom, von C. A. Lobry de Bruyn. (*Rec. trav. chim.* 12, 626—628.)

nalyse von Zinkchlorid, von Jos. M. Stocks. (*Chem. News* 69, 27.)

Da das Zinkchlorid des Handels häufig Zinkoxyd gelöst enthält, mufs zteres für die Analyse erst durch Zusatz von Wasser gefällt und im Filtrat : als Chlorid vorhandene Zinkmenge bestimmt werden. *Moraht.*

er eine Anwendung des Natriumsilikates, von G. Geisenheimer. (*Compt. rend.* 118, 192—194.)

Es wird empfohlen ein kalkhaltiges Wasser dadurch zum Waschen von äsche brauchbar zu machen, dafs man ihm Natronwasserglas, welches man t wasserfreiem, kohlensaurem Natron gemischt hat, zusetzt. Dadurch werden lk- und Magnesiasalze flockig gefällt und setzen sich schnell ab, ohne beim aschen dem Stoffe anzuhaften. *Rich. Jos. Meyer.*

emische Analyse der Klebelsbergquelle im Salzberg von Ischl, von H. Dietrich. Ischl. (*Jahrb. geol. Reichsanst. Wien* [1893] **43**, 275—280.)

Das Wasser gehört nach der Analyse zu den kohlensäureärmeren mutisch salinischen Mineralwässern; es steht dem Kissinger Rakoczybrunnen am chsten. *Weinschenk.*

Mineralogie und Krystallographie.

er den Anamesit von Rüdigheim bei Hanau und dessen beauxitische Zersetzungsprodukte, von Dr. Th. Petersen. (*Jahresber. physik. Ver. Frankf. a. M. 1891/1892*, 10 Seiten). Kürzer **Über Beauxitbildung.** (*Ber. 26. Vers. oberrh. geolog. Vereins 1893*, 38—40.)

Wie im Vogelsgebirge und in der Wetterau findet sich auch in der gend von Hanau Beauxit als Zersetzungsprodukt von Basalten. Die Struktur s ursprünglichen Gesteins ist im Beauxit oft noch zu erkennen. Bei dieser nbildung mufs Kieselsäure weggeführt werden, welche sich auch in den eren Lagen als Halbopal, sowie im Leitungswasser von Frankfurt a. M. findet, welchem $^1/_4$ der festen Bestandteile SiO_2 ist. *Weinschenk.*

e Diamantgruben von Kimberley, von A. W. Stelzner. (*Isis* [1893], Abh. 3, 15 Seiten.)

Durch eine Übersicht der bis jetzt bekannt gewordenen Daten über das rkommen des Diamants in Kimberley, sowie durch eine eingehende Durchschung reichlichen, von dort herstammenden Materials kommt Verfasser zu n Schlufs, dafs der Kohlenstoff des Diamanten dem eruptiven Magma des prünglichen Olivingesteins, aus welchem der „blue ground“, das Muttertein des Diamanten, hervorging, von Haus aus angehört, und dafs der Diant selbst sich aus dem an Magnesiasilikat reichen Magma bei der Erkaltung geschieden hat. Es wird dabei auf das Vorkommen von Diamant in den teoriten, welche ja gleichfalls aus vorherrschenden Magnesiasilikaten bestehen, gewiesen, sowie darauf, dafs auch sonst die Diamantlagerstätten mit Sertin, d. h. umgewandelten Eruptivgesteinen ähnlicher Zusammensetzung, Verbindung stehen. *Weinschenk.*

Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen bezüglich der Krystallform, von F. Rinne. (*Jahrb. Mineral.* [1894] 1, 1—55.)

Verfasser kommt durch Vergleichung der krystallographischen Verhältnisse einer grofsen Anzahl von Substanzen zu dem Schlufs, dafs zahlreiche Körper, trotz sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung, ähnliche, oder doch leicht von einander ableitbare Krystallformen besitzen und sich auch in Beziehung auf Habitus, Zwillingsbildungen und physikalisches Verhalten auffallend gleichen; er bezeichnet diese Verhältnisse als Isotypie. Es wird die Vermutung ausgesprochen, dafs diese Ähnlichkeit der krystallographischen Eigenschaften zusammengesetzter Verbindungen in der krystallographischen Gleichheit oder Ähnlichkeit aller Komponenten derselben ihren Grund hat, wie sich das für einzelne der besprochenen Substanzen z. B. für das als Würtzit hexagonal krystallisierende ZnS direkt nachweisen läfst. Daraus wird der weitere Schlufs gezogen, dafs durch die chemische Vereinigung zweier und selbst mehrerer Elemente mit ähnlicher oder vermutlich ähnlicher Krystallgestalt eine Verbindung entsteht, deren krystallographische Form mit derjenigen ihrer Bestandteile grofse Verwandtschaft besitzt. *Weinschenk.*

Über die Symmetrieverhältnisse der Krystalle, von B. Minnigerode. (*Jahrb. Mineral.* [1894] 1, 92—97.)

Über den Argyrodit, von A. Weisbach. (*Jahrb. Mineral.* [1894] 1, 98—99.)

Über „reciproke" einfache Schiebungen an den triklinen Doppelsalzen $K_2Cd(SO_4)_2.2H_2O$, $K_2Mn(SO_4)_2.2H_2O$ und verwandten, von O. Mügge. (*Jahrb. Mineral.* [1894] 1, 106—108.)

Über die chemische Zusammensetzung einiger Gesteine von der Halbinsel Kola, von F. Eichleiter. (*Verh. geol. Reichsanst. Wien* [1893], 217—218.)

Meerschaum aus Ljubić-planina bei Prujavor in Bosnien, von M. Kišpatić. (*Verh. geol. Reichsanst. Wien* [1893], 241—242).

Über Xanthokon und Rittingerit nebst Bemerkungen über die Rotgiltigerze, von H. A. Miers mit Analysen von G. T. Prior. (*Zeitschr. Krystallogr.* **22**, 433—462.)

Die Untersuchungen, welche an einer grofsen Anzahl verschiedener Vorkommnisse der beiden Mineralien angestellt wurden, ergaben in optischen, sowie in allen übrigen physikalischen Beziehungen vollständige Übereinstimmung beider. Ebenso sind dieselben krystallographisch identisch.

Krystallsystem monosymmetrisch $a:b:c = 1.9187:1:1.0152$; $\beta = 88^\circ 47'$. Auch die chemische Zusammensetzung, welche allerdings beim Rittingerit aus Mangel an genügend reinem Material nur annähernd ermittelt werden konnte, stimmt überein, und zwar ergab sich, dafs dieselbe gleich derjenigen des Proustit ist. Man hat also Rittingerit und Xanthokon zu vereinigen, und zwar unter dem Namen Xanthokon, als dem älteren. Dieser bildet die monosymmetrische Modifikation des im Proustit rhomboedrisch krystallisierenden Sulfosalzes und ist wahrscheinlich isomorph mit der Feuerblende, welche in ihrer Zusammensetzung dem Pyrargyrit entspricht. *Weinschenk.*

Über Powellit von einem neuen Fundorte, von Georg A. König und Lucius L. Hubbard. (*Zeitschr. Krystallogr.* **22**, 463—466.)

Das Mineral fand sich in der Mine South Hecla, Houghton Co, Mich., in

Aggregaten kleiner blafsbläulichgrüner Kryställchen mit vierseitiger pyramidaler Endigung; die chemischen Analysen ergaben, dafs molybdänsaurer Kalk mit nur geringem Gehalt an Wolframsäure (4.5 °/₀ resp. 1.65 °/₀ aus zwei Analysen verschiedener Krystalle) vorlag. Das Vorkommnis ist also Powellit $Ca(MoW)O_4$, in welchem nur ein sehr geringer Teil der Molybdänsäure durch Wolframsäure vertreten ist. *Weinschenk.*

Neue Mineralien aus der Sjögrube, Gouv. Örebro, Schweden, von L. J. Igelström. (*Zeitschr. Krystallogr.* 22, 467—472.)

Lamprostibian, lichtgrau, metallglänzend, in dünnen Plättchen rot durchscheinend, blättrig, selten in kleinen, anscheinend tetragonalen Krystallen. Die qualitative Analyse liefs viel $Sb_2O_5(Sb_2O_3?)$, Eisen und wenig Mangan erkennen. Elfstorpit, meist krystallinisch, blafsgelb, besteht aus $As_2O_5(As_2O_3?)MnO$ und Spuren von CaO und MgO. Chloroarsenian, gelbgrüne Kryställchen ähnlicher Zusammensetzung. Rhodoarsenian, rosenrote durchsichtige Kügelchen eines wasserhaltigen Mangan-Kalkarsenates. Basiliit, blättrig metallglänzend, stahlblau, in dünnen Plättchen rot durchsichtig ist $(Mn_2O_3)_4Sb_2O_5 + 7Mn_2O_3.3H_2O$. Sjögrufvit, krystallinische Bänder und Putzen von hellgelber Farbe, in dünnen Plättchen blutrot durchscheinend, führt auf eine ähnliche Formel von Arseniopleït. *Weinschenk.*

Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit und Anätzbarkeit der Krystalle von der Homogenität derselben, von L. Wulff. (*Zeitschr. Krystallogr.* 22, 473—478.)

Einschlufsfreie Krystalle wachsen bei gleichmäfsiger Ausscheidung aus derselben Lösung langsamer als einschlufsenthaltende Exemplare, und zwar ist der Unterschied um so stärker, je langsamer die Abscheidung vor sich geht. In gleicher Weise ist die Ätzbarkeit verschieden: klare Krystalle und klare Partieen solcher widerstehen der Anätzung in viel höherem Mafse als solche, in welchen Einschlüsse vorhanden sind. Die Beobachtungen wurden bei jahrelangen Züchtungen von Krystallen von Natronsalpeter und chlorsaurem Natron gemacht und durch direkte Messungen und Wägungen festgestellt. Möglicherweise handelt es sich dabei um Verschiedenheiten in der elektrischen Spannung und Ausstrahlung, welche um die einschlufsreichen Krystalle raschere Strömungen hervorbringen. *Weinschenk.*

Künstliche Bildung von Eisenglanz und Magnetit in den Eisenrückständen der Anilinfabriken, von Dr. Wilh. Müller. (*Zeitschr. deutsch. geol. Ges.* [1893] 45, 63—68.)

Die Eisenrückstände, welche bei der Anilinbereitung nach der Destillation des Anilins als schlammige Massen zurückbleiben, werden behufs Entwässerung auf porösem Boden ausgebreitet. Unter dem Einflufs der atmosphärischen Luft geht in denselben ein lebhafter Oxydationsprozefs vor sich, wobei eine bedeutende Erhitzung eintritt. Die Eisenoxydulsalze, zumeist Chloride, werden dabei geröstet und in den Hohlräumen der oft sehr hart und fest gewordenen Massen finden sich wohlausgebildete Krystalle von Eisenglanz bis zu 1 cm Durchmesser, sowie kleinere von Magnetit, welche beide krystallographisch bestimmt werden konnten. Die chemische Untersuchung ergab, dafs die beiden Substanzen aufs innigste gemengt sind. *Weinschenk.*

Künstliche Darstellung von Magnetkies, von L. Bucca. (*Rivista mineral. e cristallogr. ital.* [1893] **13**, 10—12.)

In den Retorten der Schwefelöfen von Catania, welche mit einem Gemenge von Schwefel, Salmiak und Eisenfeile verkittet waren, bildeten sich auf Hohlräumen dieses Kittes kleine metallglänzende Täfelchen, welche den Krystallen von Magnetkies vom Schneeberg (Tirol) gleichen und auch chemisch damit identifiziert werden konnten. *Weinschenk.*

Über Topazolith und Melanit, von M. Piners. (*Zeitschr. Krystallogr.* **22**, 479—496.)

Mehrere Vorkommnisse von Topazolith (Wurlitz bei Hof, Fichtelgebirge; Mussa Alp, Piemont; Cipitbach, Seisser Alp, Tirol) und von Melanit (Burgumer Alp in Pfitsch, Tirol; Margola bei Predazzo, Tirol; Zermatt, Schweiz) wurden genauen Analysen unterzogen und dabei das Hauptaugenmerk auf die Bestimmung der Titansäure gerichtet. Als Resultat ergab sich, dafs sowohl der lichtgelbe Topazolith als auch der schwarze Melanit in der Hauptsache Kalkeisengranate sind, dafs sie sich aber in charakteristischer Weise dadurch unterscheiden, dafs ersterer titanfrei ist, letzterer stets Titan in gröfserer oder geringerer Menge enthält. Gleichzeitig wurde wahrscheinlich gemacht, dafs das Titan sowohl als TiO_2 wie als Ti_2O_3 in dem Mineral vorhanden ist, und die Analysen ergaben, dafs beim Aufschliefsen mit H_2SO_4 im zugeschmolzenen Rohr das Ti_2O_3 die entsprechende Menge von Fe_2O_3 zu FeO reduziert, indem es sich in TiO_2 umwandelt. Rechnet man unter dieser Voraussetzung die Resultate der Analysen um, so ergiebt sich ein Verhältnis von Kieselsäure + Titansäure zu den Sesquioxyden und Monoxyden, welches vollkommen der Granatformel entspricht, während bisher stets die Resultate der Analysen titansäurehaltiger Granaten bedeutende Verschiebungen in diesen Verhältnissen zeigten. Zur Bestimmung der TiO_2 wurde dieselbe mit Fe_2O_3 zusammen geglüht und gewogen und sodann der Gehalt an Fe_2O_3 titrimetrisch bestimmt; eine Methode, deren Richtigkeit durch eine Reihe von quantitativen Vorversuchen ausprobiert wurde. *Weinschenk.*

Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie.

Dritte Abhandlung.

Die Einwirkung andauernden gleitenden Druckes.

Von

M. Carey Lea.[1]

Trotzdem der Übergang von mechanischer in chemische Energie wohl schon durch die in den vorhergehenden Abhandlungen[2] beschriebenen Versuche genügend bewiesen ist, machte doch die Wichtigkeit der Sache es wünschenswert, die Beobachtung durch weitere Versuche zu stützen, um so eine feste Grundlage zu gewinnen.

In der letzten Mitteilung über die Einwirkung des gleitenden Druckes vermochte ich nur ein Beispiel anzuführen, bei dem das Zersetzungsprodukt in wägbaren Mengen erhalten werden konnte; später gelang dies noch bei anderen, und beim Quecksilberoxyd konnte sogar bestimmt werden, wie viel Einheiten (Grammmeter) mechanischer Energie in chemische umgewandelt worden waren.

Gefälltes und unter Lichtabschlufs getrocknetes Silberoxyd ist ohne Rückstand in Ammoniak löslich; man kann daher nach dem Zerreiben im Mörser die unveränderte Substanz leicht extrahieren.

1) 0.5 g Silberoxyd wurden 20 Minuten lang im Porzellanmörser zerrieben, die unveränderte Substanz mit Ammoniak extrahiert, der Rückstand mit Salpetersäure behandelt, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure gefällt.

Erhalten Chlorsilber	. . .	0.0402 g,
entsprechend Silber	. . .	0.0303 g.

Der Gebrauch des Porzellanmörsers bringt den Übelstand mit sich, dafs sich bei dem fortgesetzten und starken Reiben eine beträchtliche Menge des Materials vom Mörser und Pistill abreibt, die dann mit Sorgfalt aus dem Reaktionsprodukt ausgesucht werden mufs. Um das zu umgehen, wandte ich eine grofse Achatreibschale an und ein Pistill aus demselben Material, an dem noch ein langer Holzgriff angebracht war, um ebenso grofsen Druck wie in dem Porzellanmörser ausüben zu können. Selbst unter den günstigsten Bedingungen ist jedoch, wie aus den folgenden Resultaten ersicht-

---

[1] Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von A. Rosenheim.

[2] *Diese Zeitschr.* 5, 330 und 6, 2.

lich ist, die Wirkung eines solchen Mörsers nur $^1/_5$—$^1/_{10}$ so grofs, wie die des Porzellanmörsers. Das liegt wohl gröfstenteils an der glatten Politur, die unnötigerweise den Achatmörsern gegeben zu werden pflegt. Die Anwendung eines Porzellanmörsers ist demnach vorzuziehen, wenn man nur mit Sorgfalt die abgeriebenen Teile aussucht.

2) Dieselbe Menge Silberoxyd wurde 20 Minuten lang im Achatmörser zerrieben. Eine Abbröckelung des Materials war nicht bemerkbar; es wurde daher nur das unveränderte Oxyd herausgelöst, und es verblieben an:

Metallischem Silber . . . . 0.0048 g,

entsprechend der geringeren Wirksamkeit des Achatmörsers.

Quecksilberoxyd. Die angewendete Substanz löste sich langsam, aber vollständig in der Kälte in 10%iger Salzsäure.

0.5 g wurden zerrieben, das unveränderte Oxyd durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure extrahiert; es verblieben Quecksilberchlorür, etwas metallisches Quecksilber und abgebröckeltes Porzellan. Die Reduktionsprodukte wurden in einigen Tropfen Königswasser gelöst, abfiltriert und durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

Erhalten Quecksilbersulfid .	0.0354 g,
entsprechend Quecksilber . .	0.0305 g,
„ Quecksilberoxyd	0.0329 g.

Soviel Quecksilberoxyd ist also (abgesehen von der Spur entstandenen metallischen Quecksilbers) zu Oxydul reduziert worden.

Die Oxydation von Quecksilber zu Quecksilberoxydul und die von Oxydul zu Oxyd sind beide exothermische Reaktionen. Für das Wärmeäquivalent der Oxydation von Quecksilber zu beiden Oxydationsstufen sind von verschiedenen Forschern abweichende Werte gefunden worden. Nichtsdestoweniger erhält man fast dieselben Resultate, wenn man bei der Berechnung der durch die Vereinigung von $Hg_2O + O$ in Freiheit gesetzten Wärmemenge die von Thomsen erhaltene und von Nernst richtig gestellte Zahl oder die Angaben französischer Chemiker zu Grunde legt; es ist also gleichgültig, welchen Wert man einsetzt. Ditte giebt in seinen „Metallen“ (2, 500) die Werte 21.1 bezw. 15.5 an.

Hiernach mufs die zur Überführung von $2HgO$ zu $Hg_2O + O$ (endothermisch) notwendige Energie 9.9 grofsen Kalorien entsprechen: also brauchen 400 g metallischen Quecksilbers als Quecksilberoxyd so viel Energie, um in Oxydul übergeführt zu werden, 1 g folglich

ı mechanische Aquivalent von 24.75 kleinen Kalorien und 1 mg 2475 kleine Kalorien.

In dem beschriebenen Versuch war die 30.5 mg metallischen ecksilbers entsprechende Menge Quecksilberoxydul erhalten worden. : Energiemenge, welche erforderlich ist, die 30.5 mg metallischen ecksilbers entsprechende Menge Quecksilberoxyd zu Oxydul zu uzieren, entspricht 0.755 Wasser-Grammgraden = 321.5874 Grammern. Die bei dem obigen Versuche in chemische Energie überihrte mechanische Energie ist also = 322 Grammmetern.

Ferricyankalium. Um das Salz vollständig frei von der roverbindung zu erhalten, wurde die Lösung des Handelsprotes in heifsem Wasser allmählich mit etwas Permanganat vert, bis sie eine schwachrote Farbe angenommen hatte, die filtrierte ung bis zur Krystallisation eingeengt und nur der erste Anschufs wendet.

Das gereinigte Ferricyankalium wurde 20 Minuten lang im Achatrser zerrieben. Bei Zusatz von Wasser resultierte eine tiefgrüne ung, die beim Stehen oder Erwärmen eine grofse Menge eines uen Pulvers absetzte.

Eisenammoniakalaun. Von einer Probe des Salzes, die mit ricyankaliumlösung eine hellgelbe Färbung ohne die Spuren von infärbung ergab, wurden 0.3 g 25 Minuten im Porzellanmörser rieben. Alsbald reduzierte das Produkt deutlich Goldlösungen, mit rotem Blutlaugensalz intensive Grünfärbung; es war zweios reduziert. Natürlich müssen hierbei die Reaktionen sofort geführt werden, da schon nach wenigen Stunden Reoxydation des enoxyduls eintritt.

Dieser Versuch wurde noch vorsichtiger wiederholt. Eine kontrierte Lösung des Eisenammoniakalauns wurde bis zur deutien Rotfärbung mit Permanganat versetzt und dann durch Abilung Krystallisation hervorgerufen. Diese sicherlich ganz oxydulen Krystalle wurden 25 Minuten lang im Porzellanmörser zerrieben. filtrierte Lösung des Reaktionsproduktes brachte in ganz vernter Goldlösung einen purpurnen, in Ferricyankaliumlösung einen uen Niederschlag hervor. — Der Eisenalaun mufs natürlich ganz rocknet (nicht über 40°) sein, da er sonst infolge des grofsen ystallwassergehaltes beim Zerreiben verschmiert und dann keine duktion auftritt.

Kupferchlorid. Selbst nach langem Reiben war keine Rektion nachweisbar.

Die beiden letzten Versuche beweisen die Verschiedenheit der Einwirkung mechanischer Energie von der der Wärme; denn Kupferchlorid wird durch Wärme, nicht durch gleitenden Druck zu Chlorür reduziert, während bei Eisenoxydsulfat der umgekehrte Fall vorliegt.

Natriumgoldchlorid. In der vorhergehenden Abhandlung war die Wirkung des Reibens im Porzellanmörser auf dieses Salz beschrieben. Zum Vergleich wurde der Versuch im Achatmörser angestellt. Nach 20—25 Minuten lieferten 0.3 g 2.7 mg metallisches Gold, ein zweiter Beweis für die geringere Wirksamkeit des Achatmörsers.

Silberkarbonat. 0.5 g wurden nach 25 Minuten im Porzellanmörser dunkel. Die unveränderte Substanz wurde durch wiederholtes Behandeln mit Ammoniak entfernt, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt.

Erhalten: 0.0110 g AgCl = 0.0083 g Ag.

Schwefligsaures Silber wurde bei Lichtabschlufs durch Alkalisulfite gefällt und ebenso wie der vorhergehende Körper behandelt.

Erhalten: 0.0092 g AgCl = 0.0069 g Ag.

Silbersalze geben zwar leicht wägbare Resultate, sind aber zur Bestimmung der umgewandelten Energiemenge wenig geeignet, da es nicht sicher ist, ob die Reduktionsprodukte Oxydulverbindungen sind. Ammoniak zersetzt nun Silberoxydulsalze in Silberoxydverbindungen, die sich lösen, und metallisches Silber. Man findet daher dieselbe Silbermenge, gleichgültig ob zuerst Oxydul oder gleich Metall entstanden war.

Ich brauche kaum darauf hinzuweisen, dafs es nicht der Zweck der verschiedenen Bestimmungen war, irgend welche Beziehungen zwischen der Menge der angewandten Substanz und dem Grad der Zersetzung nachzuweisen; denn es bestehen keine. Oft wird bei einer gröfseren Menge Substanz eine geringere Zersetzung erhalten, da die einzelnen Teilchen einander bedecken, und selbst unter sonst gleichen Umständen hängt der Erfolg sehr oft von der Gewandheit und Kraft beim Reiben ab.

Das wichtigste Resultat ist die genaue Bestimmung der verwandelten Energiemenge, die bei einigen Versuchen glückte.

Zum Schlufs will ich noch zwei Fälle anführen, die insofern nicht zu den schon erwähnten gehören, als sie exothermisch sind.

n allgemeinen mufs Substanzen, die Sauerstoff abgeben sollen, nergie zugeführt werden; doch giebt es einige Ausnahmen. Z. B. ıtwickelt Goldoxyd und ebenso Kaliumpermanganat bei der Abgabe ›n Sauerstoff Wärme.

Goldoxyd. Die Reduktion von Goldoxyd ist, wie oben erähnt, eine exothermische Reaktion. THOMSEN stellt folgende ildungsgleichung auf:

$$2Au + 3O + 3H_2O = 2Au(OH)_3 - 2 \times 6.6.$$

Zur Bildung eines Moleküles Goldhydroxyd bedarf es also einer ärmezufuhr von 6.6 Kalorien. Man mufste also erwarten, ıfs Goldhydroxyd leichter und reichlicher durch gleitenden Druck duziert würde als andere Oxyde.

Dem war auch so und obgleich dieser Fall eigentlich nicht in n Rahmen dieser Abhandlung gehört, so ist er so interessant, ıfs ich ihn anhangsweise zufüge.

Goldoxydhydrat $Au(OH)_3$ wurde nach der Methode von FIGUIER[1] wonnen. Das getrocknete braune Pulver war ganz in warmer)%iger Salzsäure löslich, enthielt also kein metallisches Gold.

1) 0.155 g Goldoxyd wurden 25 Minuten lang im Porzellanörser zerrieben. Die starke Reduktion war schon äufserlich sichtır, da das Pistill wie vergoldet aussah. Die unveränderte Substanz ırde durch Salzsäure herausgelöst, das metallische Gold in Königsısser gelöst, reduziert und gewogen.

Erhalten		0.0718 g Au
0.155 g $Au(OH)_3$	=	0.1231 g Au
Also reduziert		58% der angewandten Substanz.

2) 0.200 g ergaben nach 40 Minuten langem Zerreiben im ›rzellanmörser 0.0538 g Au.

Kaliumpermanganat. Zwei Moleküle Permanganat geben i der Reduktion zu $2MnO_2\ H_2O$ drei Atome Sauerstoff und ƚ.4 Kalorien ab. Die Reaktion ist also exothermisch.

Durch kräftiges Reiben wird Permanganat leicht reduziert. əim Ausziehen mit Wasser hinterbleibt ein unlöslicher schwarzauner Rückstand, der sich unter Aufbrausen in warmer konntrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, also Manganperoxyd ist.

[1] Eine Goldlösung wird mit Kali oder Natron stark alkalisch gemacht d Baryumchlorid zugesetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. (Ein il des Goldes bleibt gelöst.) Das Baryumaurat wird ausgewaschen und durch nz verdünnte Salpetersäure zersetzt.

Drei Bestimmungen wurden ausgeführt. Die erste, rohe Bestimmung ergab nach 25 Minuten langem Reiben im Porzellanmörser 0.043 g unlöslichen Rückstand.

Bei der zweiten Bestimmung wurde eine gleichgrofse Menge verarbeitet. Der unlösliche Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und als Mn_3O_4 bestimmt.

Erhalten: 0.0136 g Mn_3O_4 = 0.02825 g $KMnO_4$,

die zu MnO_2 reduziert waren.

Dieselbe Menge ergab beim Behandeln im Achatmörser nur 0.003 g MnO_2 entsprechend der geringeren Wirksamkeit des Mörsers.

Diese letzten beiden exothermischen Reaktionen gehen nicht von selbst vor sich, sondern bedürfen des Anstofses einer äufseren Kraft. Diesen Anstofs giebt ihnen der gleitende Druck.

In diesen drei Abhandlungen habe ich eine gröfsere Reihe von Reaktionen beschrieben, bei denen mechanische in chemische Energie übergeht. Ihre Zahl könnte noch vergröfsert werden, doch mufs man sich natürlich in der Praxis auf die Fälle beschränken, bei denen man das Reaktionsprodukt von dem Ausgangsmaterial genau trennen kann.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1894.

Zur Kenntnis der chlor- und amidochromsauren Salze.

Von

Dr. S. Löwenthal.

Einleitung.

Nachdem bereits im Jahre 1833 Peligot[1] das chlorchromsaure Kalium in grofsen gelben Krystallen von der Formel CrO_3.KCl auf zwei verschiedene Arten erhalten hatte, kam 25 Jahre später Geuther[2] gelegentlich einer Untersuchung über die Acichloride von Chrom, Wolfram und Molybdän auf das chlorchromsaure Kalium oder, wie es Peligot nennt, „chromsaures Chlorkalium".

Er stellte das Salz dar durch Zusammenbringen von Chromacichlorid und neutralem Kaliumchromat, letzteres gelöst in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Derselbe stellte auch zuerst die Formel $CrO_2Cl_2.K_2CrO_4$ auf, welche heute noch den Ansichten über die Molekulargröfse des Chromacichlorids entspricht. Diese Darstellung unterscheidet sich von derjenigen Peligots wesentlich, es wird jetzt das Chlor nicht mehr mit Kalium, sondern mit Chrom in unmittelbarer Bindung stehend, angesehen.

Heintze[3] fafste hierauf im Jahre 1871 die Peligotschen Salze als Metallverbindungen der gechlorten Chromsäure, bezw. als Derivate des Chromylchlorids auf. Zur Begründung versuchte er die Überführung dieses Säurechloridrestes in den Säureamidrest. Dies gelang ihm auch. Nach vielen Versuchen wendete er als indifferentes Lösungsmittel wasserfreien Äther an. Das Salz, das er erhielt, entsprach ganz dem Verhalten der organischen Säureamide. Es war somit die Berechtigung dargethan, die Peligotschen Salze als Salze einer gechlorten Chromsäure aufzufassen. Obwohl jetzt die Stellung dieser Verbindungen im chemischen System geklärt war, so waren doch die einzelnen Salze der beiden Reihen noch nicht, oder nur wenig bekannt.

Diesem half bei den Chlorchromaten Praetorius[4] ab und zwar durch seine Arbeit über diese Salze. Zur Darstellung benutzte er

---

[1] Peligot, *Ann. d. chim. et phys.* 52, 267.
[2] Geuther, *Ann. Chem. Pharm.* (1858) **106**, 239.
[3] Heintze, *Journ. pr. Chem.*, N. F., (1871) 4, 211.
[4] Praetorius, *Ann. Chem.* (1880) **201**, 1.

teils die PELIGOTschen Methoden, teils die GEUTHERsche Reaktion.[1] teils wieder änderte er letztere ab, indem er die Einwirkung in Eisessiglösung unter Zutritt von überschüssigem Chromsäureanhydrid vor sich gehen liefs. PRAETORIUS erhielt in dieser Weise 10 Salze der Chlorchromsäure und eine Verbindung $CrO_2\begin{cases}Cl\\O.Ba.Cl\end{cases}$, die er „chlorchromsaures Chlorbaryum" nennt.

Folgendes Schema giebt die Übersicht über die sämtlichen Methoden der Darstellung der Chlorochromate.

Methode	Urheber der Methode	Nach derselben dargestelltes Chlorochromat
I. Einwirkung von Salzsäure auf Dichromat in wässeriger Lösung	PELIGOT	K (PELIGOT)
II. Einwirkung von Metallchlorid auf Chromsäureanhydrid in wässeriger Lösung	PELIGOT	K (PELIGOT)
III. Einwirkung von Chromacichlorid:		
1. auf Metallchloride in wässeriger Lösung	PELIGOT	Na, NH_4, Mg, Ca (PELIGOT)
2. auf Chromate: a. in wässeriger Lösung	GEUTHER	K (GEUTHER) Na, Ni, Co, Zn (PRAETORIUS)
b. in Eisessiglösung unter Zusatz von freier Chromsäure	PRAETORIUS	Ca, Ba, Sr (PRAETORIUS)

Es wurde nun von mir versucht, einen wenn auch bescheidenen Beitrag zur Kenntnis der seit ihrer Auffindung durch HEINTZE nicht weiter bearbeiteten Amidochromate zu liefern; es ist aber selbstverständlich, dafs hierbei auch dem Ausgangsmaterial, den chlorchromsauren Salzen, näher getreten werden mufste. Es finden sich also auch hierüber Beobachtungen; ferner ist es bei einzelnen Salzen durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Dr. FOCK möglich gewesen, die krystallographischen Eigenschaften der dargestellten Salze festzustellen.

Die erhaltenen Resultate zerfallen in zwei Gruppen:

1. Chlorochromate.
2. Amidochromate.

[1] In der Originalarbeit von PRAETORIUS ist des Umstandes, dafs GEUTHER zuerst auf diese Darstellung hinwies, nicht gedacht.

1. Chlorochromate.

Chlorchromsaures Ammonium.

PELIGOT hat neben dem Kaliumchlorochromat auch schon die tsprechende Ammoniumverbindung hergestellt und analysiert. Er nutzte zu diesem Zwecke Chromacichlorid, das er auf wässerige lmiaklösung einwirken liefs. Auch jetzt wurde es so gewonnen. ist von leuchtend roter Farbe und löst sich in Wasser unter ;entümlich knisterndem Geräusch, giebt ziemlich gut ausgebildete ystalle und schmilzt sehr leicht.

Zusammensetzung:[1]

gew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $(NH_4)ClCrO_3$:
0.4495	0.2850 g NH_4	13.30	11.69
1.9100	0.4222 g Cl	22.14	23.05
1.9100	1.2635 g CrO_3	66.15	65.26
		101.59	100.00

Chlorchromsaures Lithium.

Dieses Salz ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Daslbe wurde nach der schon in der Einleitung angegebenen Methode n GEUTHER durch Einwirkung von Chromazichlorid auf Lithiumromat in wässeriger Lösung gewonnen. Die mit Essigsäure ansäuerte Mischung wurde in ein Eisgemenge zur Krystallisation stellt. Die sich ausscheidenden roten Krystalle wurden auf Thonıtten getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren in mit Salzure angesäuertem Wasser wurde das reine Salz erhalten.

Die Farbe desselben ist gelbrot, es krystallisiert in glänzenden, itterigen Krystallen. Es schmilzt zu einer rotbraunen Masse. ine krystallographische Messung ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 1.1589:1:?$

$\beta = 64^\circ\ 50'$.

Beobachtet ferner:

$a = \{100\}\infty\grave{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$ und $e = \{001\}oP$.

---

[1] Die Analysen des obigen, sowie der folgenden Chromate wurden im allaeinen in ziemlich ähnlicher Weise ausgeführt. Das Ammoniak wurde durch chen mit Kalilauge und Einleiten in Salzsäure in Salmiak übergeführt und ın als Ammoniumplatinchlorid gewogen, das Chlor als Silberchlorid und das rom, nach Fällung mit Ammoniak als Chromhydroxyd in der Wärme, als romoxyd bestimmt.

Die Krystalle bilden dünne, nach der Vertikallage verlängerte Tafeln. Als Randflächen wurden in der Regel nur diejenigen des Prismas beobachtet, an einzelnen Individuen fand sich aber auch die Basis.

	Beobachtet:	Berechnet:
a:m = (100):(110) =	46° 22′	—
a:c = (100):(001) =	64° 50′	—
m:c = (110):(001) =	72° 40′	72° 56′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch das Orthopinakoid a tritt eine Axe scheinbar um circa 25° geneigt gegen die zugehörige Normale im stumpfen Winkel β aus.

Zusammensetzung:[1]

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $LiClCrO_3$:
0.7265	0.5215 g CrO_3	71.78	70.279
0.7265	0.3005 g Li	4.13	4.896
0.8450	0.2043 g Cl	24.17	24.825
		100.08	100.00

Chlorchromsaures Magnesium.

Dieses Salz wurde sowohl von Peligot wie auch von Praetorius dargestellt. Peligot erwähnt am Schlusse seiner Abhandlung, daſs er durch Behandeln einer gesättigten Magnesiumchloridlösung mit Chromacichlorid dasselbe gewonnen habe. Praetorius hingegen erhielt es folgendermaſsen: Er brachte beliebige Mengen von kohlensaurer Magnesia, fester oder in Wasser gelöster Chromsäure und verdünnte, reine Salzsäure unter Anwendung mäſsiger Wärme zusammen. Hierbei muſs darauf geachtet werden, daſs die Chromsäure im Überschuſs in der Lösung vorhanden ist und letztere sehr stark eingedampft wird. Das Salz wurde von der anhaftenden Mutterlauge mit Hilfe poröser Thonplatten getrennt.

Es wurden nun, da Praetorius nicht angiebt, ob die Peligotsche Methode ihm beim Magnesiumsalz etwa keine guten Resultate geliefert habe, einige Versuche angestellt, um über die Brauchbarkeit

[1] Die Bestimmung der Chromsäure erfolgte als Chromoxyd, nur wurde die Reduktion mit schwefliger Säure unter Zusatz von Schwefelsäure vorgenommen. Im Filtrate war Lithium als Lithiumsulfat, als welches es nach dem Eindampfen und Glühen gewogen wurde. Das Chlor wurde als Silberchlorid bestimmt.

dieser Methode ins klare zu kommen. Eine konzentrierte gesättigte Magnesiumchloridlösung wurde mit Chromacichlorid versetzt, es schied sich kein Salz aus. Hierauf wurde beim Vermischen Wärme angewandt, es trat sofort eine Zersetzung ein. Erst als das Gemenge in eine Kältemischung gebracht wurde, schieden sich nach längerer Zeit, während welcher fortdauernd geschüttelt wurde, Krystalle von rotgelber Farbe aus. Die quantitative Analyse ergab, dafs sich das chlorchromsaure Magnesium gebildet hatte.

Zusammensetzung:[1]

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $MgCl_2(CrO_3)_2.9H_2O$:
1.8125	0.7886 g CrO_3	42.23	43.886
1.8125	0.0999 g Mg	5.52	5.241
1.8125	0.2772 g Cl	15.48	15.502
		H_2O 36.77	H_2O 35.371
		100.00	100.000

Infolge des günstigen Resultates wurden weitere Versuche angestellt. Statt des von PRAETORIUS angegebenen Gemisches von Magnesiumkarbonat und Salzsäure nahm man eine konzentrierte Magnesiumchloridlösung, dieselbe wurde mit fester Chromsäure und etwas Eisessig versetzt, letzteres zur Vermeidung von Chlorentwickelung. Nachdem das Gemisch in eine Kältemischung gebracht wurde, erhielt man das chlorchromsaure Magnesium, jedoch hatte das Salz, wie die Analyse ergab, statt 9 Moleküle Krystallwasser, nur 5 Moleküle Wasser

$$MgCl_2.6\,aq. + CrO_3 = MgCl_2(CrO_3)_2.5\,aq. + H_2O.$$

Es ist schwierig festzustellen, woher diese Wasserentziehung herrührt; nur Vermutungen lassen sich hierüber aussprechen.

Das Salz ist rot bis rotbraun, es giebt im Exsiccator über Schwefelsäure sein Krystallwasser ab und backt hierbei zu einer braunen Masse zusammen. Es ist sehr hykroskopisch und giebt auch bei öfterem Umkrystallisieren aus saurer Lösung keine gut ausgebildeten Krystalle.

[1] Das Chrom wurde auf die gewöhnliche Art als Chromoxyd, im Filtrat die Magnesia in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. — Das Chlor wurde in essigsaurer Lösung, nach der Reduktion mit Schwefelwasserstoff und nach dessen Verjagung, mit Silbernitrat gefällt.

Zusammensetzung:[1]

Angew. Substanz:	Gefunden:		%	Berechnet für $MgCl_2(CrO_3)_2.5H_2O$
0.49695	0.9950 g Cl		20.2	18.39
0.49695	0.0263 g Mg		5.9	6.22
0.49695	0.2535 g CrO_3		52.7	52.07
		$5H_2O$	21.2	23.32
			100.0	100.00

Die Versuche, das Salz zu entwässern, werden bei der Beschreibung des amidochromsauren Doppelsalzes des Magnesiums näher angegeben.

Chlorchromsaures Zink.

Diese Verbindung wurde zuerst von PRAETORIUS dargestellt und zwar durch Zusammenbringen einer bestimmten Menge kohlensauren Zinks mit einer konzentrierten wässerigen Chromsäurelösung und der berechneten Menge Chromacichlorid. —

Als eine konzentrierte Zinkchloridlösung in einem Eisgemenge mit der berechneten Menge fester Chromsäure unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig versetzt wurde, schied sich ein Salz aus von schön gelbroter Färbung, welches auf porösen Thonplatten getrocknet wurde. Ein Umkrystallisieren des erhaltenen Salzes war unmöglich, weil sich die Lösung unter dem Exsiccator zersetzte. Es mufste also das direkt erhaltene Salz zur Analyse verwendet werden.

Eigenschaften: Das Zinkchlorochromat ist von gelbroter Farbe, kleinkrystallinisch. Bei Versuchen, dasselbe zwecks Gewinnung gröfserer Krystalle umzukrystallisieren, zersetzt es sich. Es löst sich in Wasser und Säuren leicht und ist sehr hygroskopisch. Versuche, das Zinkchlorochromat zu entwässern, schlugen fehl; über Schwefelsäure im Exsiccator zersetzte es sich unter Chlorentwicklung. Beim schwachen Erhitzen im Verbrennungsrohr trat ebenfalls Zersetzung ein. Auch im Vakuumexsiccator zersetzte es sich. Es schmilzt bei ziemlich niedriger Temperatur.

[1] In der Lösung, welche mit verdünnter Salpetersäure angesäuert wurde, wurde zunächst das Chlor als Silberchlorid gefällt und gewogen. In dem mit Salzsäure und Alkohol versetzten Filtrat schied sich beim Erhitzen Silber aus. Aus dem Filtrat hiervon fiel nach Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ammoniak das Chrom als Chromoxyd aus und in dem Filtrate vom Chromoxyd wurde dann das Magnesium in üblicher Weise bestimmt.

Zusammensetzung:[1]

ngew. Substanz:	Gefunden:		%	Berechnet für $ZnCl_2(CrO_3)_2\,9H_2O$
0.5755	0.0770 g Zn.		13.38	13.56
0.5755	0.2377 g CrO_3		43.30	41.77
0.5360	0.0767 g Cl		14.31	14.75
		$9H_2O$	29.01	29.92
			100.00	100.00

In ähnlicher Weise, wie oben das Magnesiumsalz hergestellt ırde, versuchte ich dann noch die entsprechenden Verbindungen t Baryum und Strontium aus Metallchlorid und Chromsäurehydrid zu bereiten. Jedoch es ging mir wie seiner Zeit PELIGOT, r auch auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangen konnte; trotz r mannichfachsten Abänderungen der Versuchsbedingungen bildete h die gesuchte Verbindung nicht. Einwirkung von Chromacilorid auf Baryum- und Strontiumchlorid in wässeriger Lösung tte gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg; es scheint demnach, fs die Chlorochromate dieser beiden Basen nur auf dem von AETORIUS zuletzt eingeschlagenen Wege, Einwirkung von Chromacilorid auf Chromate in stark essig- und chromsäurehaltigem Löngsmittel sich gewinnen lassen.

2. Amidochromate.

Amidochromsaures Kalium.

Dieses Salz wurde von HEINTZE dargestellt und untersucht. Es ırde auch diesmal nach der von HEINTZE angegebenen Methode rgestellt, doch wurden hierbei einige Verbesserungen angebracht. ıch vielen Versuchen wurde an Stelle der von HEINTZE angegebenen OULFschen Flaschen kleine ERLENMEYER-Kolben mit eingeschliffenem öpsel und seitwärts ebenfalls durch Schliffstöpsel verschlieſsbaren ıben als Aufnahmegefäſse für das Chlorochromat benutzt. Durch n seitlich an den Kolben befindlichen Tubus wurde sowohl der her als das Kaliumchlorochromat in einzelnen Portionen, je nach m Fortgange des Prozesses, eingeführt, und es erwies sich diese ıordnung bequemer und zweckentsprechender als das Eintragen n oben her.

[1] Das Zink wurde als Zinkhydroxydkarbonat gefällt und als Zinkoxyd :h dem Glühen gewogen, im Filtrate wurde das Chrom nach der Reduktion t schwefliger Säure in bekannter Weise bestimmt. Auch das Chlor wurde t nach der Reduktion mit schwefliger Säure als Silberchlorid gefällt und gegen.

Die Form der ERLENMEYER-Kolben gestattet eine vollständigere Gewinnung des erhaltenen Produktes, als dasselbe bei der cylindrischen WOULFschen Flasche möglich war. Endlich war die das Ammoniakgas zuführende Röhre an ihrem unteren, im Kolben befindlichen Ende trichterförmig erweitert, um Verstopfungen vorzubeugen.

Der ganze Apparat besteht demnach aus einem zu erhitzenden Kolben mit 30 %igem wässerigen Ammoniak, einer leeren, als Luftkühler dienenden WOULFschen Flasche, zwei Türmen mit Kalk- und Natronstückchen zur Trocknung des Gases, einem System der vorher beschriebenen ERLENMEYER-Kolben und endlich einem Rückflufskühler zur Kondensation des verdunsteten Äthers. Dieser Apparat wurde zur Darstellung aller Amidochromate benutzt.

Krystallographische Messung des Kaliumamidochromats.

Da das Salz bis jetzt krystallographisch noch nicht beschrieben ist, so gebe ich hier die Resultate der von Herrn Dr. FOCK freundlichst angestellten bezüglichen Untersuchung:

Krystallsystem: monosymmetrisch.
$a:b:c = 1:1.02832:1:1.7751.$
$\beta = 88^\circ\ 3'.$

Beobachtet ferner:
$c = \{001\}oP$, $p = \{111\} - P$, $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$ und $o = \{\bar{1}11\} + P$.
Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis.

Von den Randflächen herrscht gewöhnlich die vordere Pyramide p vor und häufig ist dieselbe ganz allein vorhanden. Die hintere Pyramide o und das Hemidoma r treten dagegen nur untergeordnet auf. Die Randflächen sind meistens gerundet, so dafs die Messungsresultate um 1—2° schwanken.

	Beobachtet:	Berechnet:
$p:p = (111):(1\bar{1}1)$	$= 82^\circ\ 28'$	—
$p:c = (111):(001)$	$= 66^\circ\ 50'$	—
$r:c = (\bar{1}01):(001)$	$= 61^\circ\ 23'$	—
$o:c = (\bar{1}11):(001)$	$= 69^\circ\ 8'$	$69^\circ\ 10'$.
$o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$=$ —	$84^\circ\ 9'$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Amidochromsaures Ammonium.

Das Ammoniumamidochromat wurde, wie oben beschrieben, nach der HEINTZEschen Methode dargestellt. Nach längerem Ein-

:en des Ammoniaks färbte sich das Chlorochromat rot und nach n Auslaugen mit Wasser und Eindampfen des Auszugs erhielt .n die gesuchte Verbindung, die dann durch mehrmaliges Um- /stallisieren gereinigt wurde. Es blieb beim Ausziehen mit Wasser . brauner, in Wasser unlöslicher Körper zurück, der später näher sprochen werden wird.

Eigenschaften: Das Salz hat eine gelbrote Färbung und löst h in Wasser leicht unter einem eigentümlichen knisternden Ge- ısch. Aus konzentrierten Lösungen scheidet es sich in gut aus- bildeten Krystallen aus. Die krystallographische Untersuchung s Herrn Dr. Fock ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 1.0310:1:1.8243.$

$\beta = 85^0\ 43'.$

Beobachtet ferner:

$c = \{001\}oP$, $p = \{111\}-P$, $o = \{\bar{1}11\}+P$,

$s = \{101\}-P\infty$ und $b = \{010\}\infty P\infty$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis $1^1/_2$ mm :k und $2^1/_2$ mm lang, bezw. breit. Von den Randflächen herrscht der Regel die vordere Hemipyramide vor, bisweilen erreicht aber ıch die hintere Pyramide die gleiche Gröfse. Das Hemidoma β .d die Symmetrieebene b treten nur ganz untergeordnet auf.

	Beobachtet:	Berechnet:
$p:c = (111):(001)$	$= 65^0\ 56'$	—
$o:c = (\bar{1}11):(001)$	$= 69^0\ 48'$	—
$p:p = (111):(1\bar{1}1)$	$= 81^0\ 54'$	—
$s:c = (101):(001)$	$= 57^0\ 21'$	$57^0\ 19'.$
$o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 84^0\ 39'$	$84^0\ 42'.$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch die Basis treten optische Axen nicht aus.

Zusammensetzung:[1]

gew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $(NH_4)(NH_3)CrO_3$
1.4720	0.3599 g NH_3	24.45	25.37
1.5070	1.1922 g CrO_3	79.09	74.63
		103.54	100.00

[1] Die Substanz wurde mit Kalilauge destilliert, das Ammoniak in Salz- ıre absorbiert und in Platinammoniumchlorid übergeführt. Die Chromsäure stimmte man in einem anderen Teile der Substanz als Chromoxyd.

Amidochromsaures Lithium.

Das amidochromsaure Lithium wurde aus dem chlorchromsauren Salz gleichfalls nach der oben beschriebenen Methode erhalten. Auch hier fand ich beim Auslaugen der Reaktionsmasse ein braunes in Säuren und Alkalien lösliches Nebenprodukt.[1]

Durch sehr häufiges Umkrystallisieren liefsen sich diese hartnäckig dem Salze anhaftenden Verunreinigungen beseitigen.

Eigenschaften: Lithiumamidochromat ist von purpurroter Färbung, seine Krystalle lassen sich aus konzentrierter ammoniakalischer Lösung in sehr gut ausgebildeten Formen gewinnen. In Wasser und Säuren ist es leicht löslich, bei gelindem Erhitzen schmilzt es leicht. Seine krystallographische Untersuchung ergab nach Herrn Dr. Fock folgendes:

Krystallsystem: asymmetrisch.

$a:b:c = 0.5578:1:0.5548$

$A = 81^\circ\ 46'.\ \alpha = 81^\circ\ 56'$

$B = 91^\circ\ 57'.\ \beta = 91^\circ\ ^1/_2{}'$

$C = 83^\circ\ 17'.\ \gamma = 83^\circ\ 29^1/_2.$

Beobachtet wurde ferner:

$b = \{010\} \infty \breve{P} \infty,$

$c = \{001\} oP,$

$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty,$

$m = \{110\} \infty P,',$

$q = \{011\} \breve{P}' \infty,$

$l = \{0\bar{2}1\} 2\breve{P}, \infty$ und

$t = \{0\bar{1}1\} \breve{P}, \infty.$

---

[1] Wie schon bei Beschreibung des Darstellungsverfahrens des Kaliumamidochromats angeführt, erhielt Heintze hierbei ein braunes, in Wasser und Äther unlösliches Pulver als Nebenprodukt. Dasselbe löste sich in Säuren und Alkalien mit grüner Farbe und lieferte bei verschiedenen Analysen kein bestimmtes Resultat. Als mutmafsliche Zusammensetzung desselben nimmt Heintze eine der Formel $Cr_2O_3H_2N$ nahekommende an. Ähnliche Zersetzungsprodukte erhielt ich bei der Darstellung der Amidochromate von Ammonium und Lithium. Ebenfalls von chokoladebrauner Farbe lösten sich diese Körper in Wasser nicht, gaben mit Kalilauge in der Hitze starke Ammoniakentwicklung und lieferten mit Säuren und Alkalien grüngefärbte Lösungen. Aber gerade wie Heintze gaben auch mir die Analysen dieser schon durch ihre äufseren Eigenschaften wenig Vertrauen auf Einheitlichkeit einflöfsenden Körper stets schwankende Resultate. Von Anführung der zahlreichen Analysen und Aufstellung einer Formel nehme ich deswegen Abstand; es möge genügen, hier anzuführen, dafs diese Verbindungen stets neben Chromsäure und Ammoniak das betreffende Element Kalium oder Lithium enthalten, nicht aber, wie ich mich häufig überzeugen konnte, noch unzersetzte Chlorochromate.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis mm lang, 1 mm dick. Von den Flächen der Prismazone herrscht gelmäſsig das Brachypinakoid b vor, während das Makropinakoid a ıufig nur untergeordnet erscheint. Die Endflächen c, q und l igen meistens unter einander die gleiche Gröſse und treten an len Krystallen auf. Das linke Brachydoma t wird dagegen nur n einem einzigen Individuum in minimaler Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
a:b	$=(100):(0\bar{1}0)=83^\circ\ 17'$	—
b:c	$=(0\bar{1}0):(001)=81^\circ\ 46'$	—
a:c	$=(100):(001)=88^\circ\ 3'$	—
b:m	$=(010):(110)=65^\circ\ 48'$	—
b:p	$=(010):(011)=67^\circ\ 15'$	—
c:m	$=(001):(110)=87^\circ\ 45'$	$87^\circ\ 33'$
q:a	$=(011):(\bar{1}00)=88^\circ\ 20'$	$88^\circ\ 20'$
q:m	$=(011):(110)=$ —	$80^\circ\ 1'$
l:b	$=(0\bar{2}1):(010)=38^\circ\ 16'$	$38^\circ\ 9'$
l:a	$=(0\bar{2}1):(100)=84^\circ\ 11'$	$84^\circ\ 6'$
l:m	$=(0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{1}0)=72^\circ\ 0'$	$71^\circ\ 48'$
t:b	$=(0\bar{1}1):(0\bar{1}0)=$ ca. $54^1/_2{}^\circ$	$54^\circ\ 40^1/_2{}'$
t:a	$=(0\bar{1}1):(100)=$ —	$85^\circ\ 18^1/_2{}'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoid b. urch das Brachypinakoid b tritt eine optische Axe aus und zwar heinbar um ca. 18° geneigt gegen die zugehörige Normale.

Zusammensetzung:[1]

ıgew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $LiNH_2CrO_3$
0.4965	0.4476 g CrO_3	82.08	82.49
0.4965	0.02055 g Li	4.12	5.06
0.4310	0.0574 g NH_3	13.32	12.45
		99.52	100.00

Amidochromsaures Magnesium — chlorchromsaures Magnesium.

Trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, das reine Amidoromat des Magnesiums zu erhalten, weil die Darstellung des-

[1] Die Chromsäure wurde nach Zusatz von H_2SO_4 und Reduktion mit ıwefliger Säure als Chromoxyd bestimmt und gewogen, im Filtrat hiervon ı Lithium als Li_2SO_4 nach dem Eindampfen und gelindem Glühen bestimmt. einem weiteren Teile der Substanz wurde das Ammoniak nach Destillation t Natronlauge als Platinsalmiak ermittelt.

selben durch den starken Wassergehalt des krystallisierten Chlorochromats mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist. Da bei Anwendung wasserhaltigen Salzes Zersetzung eintritt, wurde die Substanz in fein zerriebenem Zustand über Chlorcalcium und dann über konzentrierte Schwefelsäure gebracht, wobei, trotzdem die Verbindung ca. 6 Monate im Exsiccator, zuletzt im Vakuum verweilt hatte, nicht sämtliches Wasser entweicht. Während dieser Zeit hatte sich die Masse braun gefärbt und war zu einem Kuchen zusammengebacken, jedoch ohne dafs Chlor, oder Chromacichloriddämpfe sich gebildet hätten.

Als mit diesem möglichst von Wasser befreitem Rückstand mehrmals der Versuch der Überführung in Amidochromat angestellt wurde, vollzog sich die Reaktion genau wie bei der Darstellung der anderen Amidochromate. Der nach Beendigung der Einwirkung von Ammoniak verbleibende, gelbgefärbte mit Wasser ausgelaugte und mehrmals umkrystallisierte Rückstand enthielt neben Ammoniak stets noch Chlor.

Ob hier eine Doppelverbindung von Magnesiumamidochromat mit Magnesiumchlorochromat vorliegt, ist, da die zahlreichen mit aus den verschiedensten Darstellungen stammenden Körpern ausgeführten Analysen stets schwankende Resultate ergaben, fraglich.

Das Zinkchlorochromat, das noch mehr Wasser als das Magnesiumsalz enthält und noch stärker hykroskopisch ist, zersetzte sich bei jedem Versuche, es zu trocknen, unter Chlorentwickelung. Beim Zusatz von Äther entstand hier sofort eine braune, schmierige Masse, die sich auch nach längerem Einleiten von Ammoniak nicht veränderte und im Exsiccator nicht wasserfrei erhalten liefs. Ebensowenig gelang es nach anderen Methoden aus ihm krystallisierte Körper zu isolieren. Auf diesem Wege scheint es demnach unmöglich zu sein, zum amidochromsauren Zink zu gelangen.

Darstellung von Amidochromaten durch Wechselzersetzung.

Behufs direkter Überführung in das betreffende Amidochromat wurde eine konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumamidochromat in der Kälte mit einer ebenfalls gesättigten Lösung des entsprechenden Metallacetats zusammen gebracht und das Gemisch im Exsiccator unter gleichzeitiger starker Abkühlung des Ganzen der Verdunstung überlassen.

Bei den Acetaten von Magnesium, Zink und Mangan fiel aus : Lösung unverändertes amidochromsaures Kalium aus, was trotz r verschiedensten Wiederholungen, teilweise unter etwas abänderten Versuchsbedingungen sich stets von neuem bildete. Bei eiacetat bildete sich sofort ein gelbes Bleichromat und ebenso entınden aus den Acetaten von Baryum, Strontium und Calcium die tsprechenden Chromate. Nur beim Kupfersalz schieden sich selbst ıch längerem Stehen keine Krystalle aus.

Das Quecksilber bot bei seiner bekannten Neigung zur Bildung ımplizierterer ammoniakalischer Verbindungen mehr Aussicht auf ewinnung des entsprechenden amidochromsauren Salzes. In der ıat entstand beim Zusammenbringen der kalten konzentrierten, it Essigsäure angesäuerten Lösung von Kaliumamidochromat und ıecksilberacetat sofort ein rotgelber Niederschlag, der, auf porösen ıonplatten getrocknet, sich als ammoniakhaltig erwies.

Derselbe ist jedoch nicht das normale amidochromsaure Salz, thält vielmehr einen Überschufs von Quecksilber, ist also als sische Verbindung anzusehen.[1] Bei verschiedenen Darstellungen ›chselte der Quecksilbergehalt in nicht zu weiten Grenzen. Ich be nachstehend eine Analyse, die als Mittel der zahlreich anstellten bezüglichen Untersuchungen dienen kann, und die auf die ırmel $Hg_3(CrO_3)_2NH_2$, welcher allerdings nach obigen Ausführungen r ein bedingter Wert zukommen kann, hindeutet.

Zusammensetzung:[2]

gew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $Hg_3(CrO_3)_2NH_2$
2.0830	1.3987 g Hg	73.42	73.44
2.0830	0.5044 g CrO_3	24.22	24.60
1.4365	0.0245 g NH_3	1.71	1.96
		99.35	100.00

Es fand sich dann gelegentlich einiger weiterer Versuche, dafs amidochromsauren Salze, insbesondere das Kaliumamidochromat,

[1] Dieses Verhalten scheint nicht auffällig bei der stets hervortretenden ıgung des Quecksilbers solche basische Verbindungen zu bilden.

[2] Das Quecksilber wurde als Quecksilbersulfid gefällt und gewogen. Im trate wurde auf die gewöhnliche Weise Chrom als Chromoxyd bestimmt. einer anderen Menge erfolgte die Bestimmung des Ammoniaks als Platinniak.

mit Magnesiumsulfat Doppelsalze bilden, welche sich durch sehr gut ausgebildete Krystalle vorteilhaft auszeichnen. Eines dieser Salze, das Doppelsalz von Kaliumamidochromat mit Magnesiumsulfat, wurde von mir in grofser Menge dargestellt. Dasselbe war von hellgelber Farbe, leicht löslich, und, wie bereits erwähnt, von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Von der Darstellung und genauen Untersuchung weiterer entsprechender Doppelverbindungen war ich vorläufig genötigt, Abstand zu nehmen.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1894.

Neue Methode zur
Bestimmung der relativen Affinitäten einiger Säuren.

Von

M. Carey Lea.[1]

Die im folgenden zur Messung von Affinitäten benutzte Methode uht auf dem Grundsatz, dafs die Affinität jeder Säure der nge Base proportional ist, welche sie bei Gegenwart er starken Säure, die man als Vergleichungsnorm für e Säuren auswählt, festzuhalten vermag. Die Normalsäure ıdte man dabei stets genau in der gleichen Verdünnung an.

Dies sei an einem Beispiel verdeutlicht: Die Norm sei Schwefel-re, und ihre An- oder Abwesenheit in freiem Zustande wird durch Herapathitreaktion[2] nachgewiesen.

Zur Einfachheit wollen wir annehmen, dafs die angewandte Menge s ein Gramm-Molekül bei einem bestimmten Verdünnungsgrade Wie ersichtlich, würde sie dann zwei Gramm-Moleküle Natrium-roxyd genau sättigen. Gesetzt nun, wir fänden von einer ge-enen Säure, dafs eine, drei Gramm-Molekülen Natriumhydroxyd sprechende Menge ihres Natriumsalzes die Reaktion eines mm-Moleküles freier Schwefelsäure genau aufhebt; ferner ergäbe andere Säure, dafs eine vier Grammmolekülen Natriumhydroxyd sprechende Menge ihres Natriumsalzes zur Aufhebung der wefelsäurereaktion erforderlich ist; dann wäre die Affinität der iten Säure genau zweimal so grofs wie die der ersten. Bei dem ıkte, wo die freie Schwefelsäurereaktion aufgehoben wurde, hielt zweite untersuchte Säure zweimal so viel Natrium fest als die e, und zwar völlig unabhängig von der etwaigen Basizität.

In der ganzen im folgenden beschriebenen Bestimmungsreihe de die Schwefelsäure stets in der gleichen Verdünnung ange-ıdt, da die Resultate sonst nicht scharf vergleichbar wären. Nach stellung einer Normalsäure durch Titration mit reinem Natrium-bonat verdünnte man dieselbe auf $^1/_8$ normal; 50—100 ccm on erwiesen sich als zum Versuch passend. Das zu unter-

[1] Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von Hermann Moraht.

[2] Vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 441.

suchende Salz wurde fein gepulvert und bei 100° oder, wenn zulässlich, bei höherer Temperatur völlig getrocknet. Dann brachte man es in ein Wägeglas, liess im Exsiccator erkalten und liess es in demselben, mit Ausnahme von wenigen Augenblicken. Infolge der Anwendung des trockenen Salzes blieb die Verdünnung der Säure konstant. Schien der Ausbleibungspunkt der Reaktion erreicht, so wurden wenigstens vier Endbestimmungen ausgeführt; es bedarf grosser Sorgfalt, den genauen Punkt des Verschwindens der Reaktion festzustellen. Die gefundene Salzmenge wird nun auf die einem Gramm-Molekül Schwefelsäure entsprechende Zahl reduziert. Diese wird dann durch das eigene Molekulargewicht dividiert, wodurch man die Anzahl der Salzmoleküle erhält, welche zur Aufhebung der Reaktion für ein Molekül Schwefelsäure erforderlich ist. Um eine Vergleichung von Säuren verschiedener Basizität zu ermöglichen, müssen die so erhaltenen Zahlen nochmals modifiziert werden, um der Basizität der angewandten Säure zu entsprechen. Bei zweibasischen Säuren ist keine Änderung nötig; bei einbasischen müssen die erhaltenen Zahlen durch 2 dividiert, bei dreibasischen mit $^3/_2$ multipliziert werden u. s. w. Endlich wird, da die der Säure eigentümliche Menge der Überschuss ist, welcher über die einem Molekül Schwefelsäure entsprechende Menge hinaus gefunden wurde, von der erhaltenen Menge eine Einheit abgezogen, und der so gefundene Rest stellt die verhältnismässige Affinität der Säure dar und sei als ihr Index bezeichnet.

Es lässt sich dies durch ein oder zwei Beispiele deutlicher machen:

Bei Salzsäure waren nach dem Mittel vieler Bestimmungen 29.37 Gramm-Moleküle Chlornatrium erforderlich, um die Reaktion von einem Gramm-Molekül Schwefelsäure aufzuheben. Bei diesem Punkte enthielt die Lösung notwendigerweise $Na_2SO_4 + 2HCl + 27.37 NaCl$; das lässt sich unfraglich dadurch beweisen, dass die Lösung von da an auch keine Spur der Reaktion auf freie Schwefelsäure mehr liefert. Die Menge von 27.37 Gramm-Molekülen Chlornatrium ist das Verhältnis von unzersetztem Chlornatrium, das in der Lösung enthalten sein muss, damit die Schwefelsäure vollständig in Natriumsulfat verwandelt werde und als solches in der Lösung in einem Gleichgewichtszustand enthalten sei.

Diese Zahl 27.37 stellt demnach die Stärke der Affinität von Salzsäure gegen Natrium dar. Um jedoch Säuren verschiedener Basizität zu vergleichen, ist es empfehlenswert, alle auf zweibasische

Schwefelsäure zu beziehen, und deshalb mufs die oben gefundene Zahl durch 2 dividiert werden. Demgemäfs wird der Index der Affinität für Salzsäure im Vergleich mit denjenigen anderer, in gleicher Weise bestimmter Säuren = 13.68 zu setzen sein.

Als ähnliches Beispiel sei das Verhalten der Pyrophosphorsäure aufgeführt: Für die zur Aufhebung der freien Schwefelsäurereaktion in einem Gramm-Molekül Schwefelsäure gefundene Menge wurde der Mittelwert 0.963 Gramm-Moleküle Natriumpyrophosphat gefunden. Bei diesem Punkte enthält die Flüssigkeit

$$Na_2SO_4 + {}^1/_2H_4P_2O_7 + 0.463Na_4P_2O_7$$

im Gleichgewichtszustand. Demgemäfs stellt die Zahl 0.463 die verhältnismäfsige Affinität der Pyrophosphorsäure dar, nur dafs darauf Rücksicht zu nehmen ist, dafs die bei dieser vierbasischen Säure gefundene Zahl mit 2 multipliziert werden mufs, um sie mit zweibasischen Säuren in Vergleichung zu bringen. Demnach ist der „Index“ für Pyrophosphorsäure = 0.926. Da diese Säure vierbasisch ist, so enthält ein halbes Molekül die Natriummenge, die zur Sättigung eines Moleküls Schwefelsäure erforderlich ist, und demgemäfs wird nur ein halbes Molekül Pyrophosphorsäure in Freiheit gesetzt.

Mit anderen Worten: durch den Versuch wurde gefunden, dafs die Menge Natriumpyrophosphat, die zur Aufhebung der Reaktion auf freie Schwefelsäure erforderlich ist, für 1000 Moleküle der letzteren Säure 963 Moleküle beträgt; von diesen werden, wie oben angeführt, 500 Moleküle Pyrophosphorsäure in Freiheit gesetzt, und es bleiben 463 Moleküle an unzersetztem Pyrophosphat übrig. Diese Zahl 463, wegen der Basizität der Säure mit 2 multipliziert und durch 1000 dividiert, um sie auf ein Molekül Schwefelsäure zu beziehen, liefert als Index für Pyrophosphorsäure 0.926.

Der Gleichgewichtszustand wird stets durch den Grad der Konzentration bedingt. Fügt man zu irgend einer Schwefelsäurelösung ein Salz in gerade genügender Menge hinzu, um die Schwefelsäurereaktion aufzuheben, so ist nur der Zusatz von etwas Wasser nötig, um das Gleichgewicht auf einmal zu ändern; eine gewisse Menge des hinzugefügten Salzes wird zurückgebildet und die Schwefelsäurereaktion tritt von neuem auf. Demgemäfs ist es, um wirklich vergleichbare Resultate zu erhalten, nötig, die Schwefelsäure stets in genau der gleichen Verdünnung anzuwenden und ihr das trockene Salz hinzuzufügen.

Die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser ist ein höchst

wichtiger Faktor bei allen derartigen Bestimmungen. MENDELEJEFF[1] äufsert thatsächlich die Meinung, dafs die meisten der zu diesem Zwecke bestimmten Affinitäten aus Mangel an hinreichender Genauigkeit in dieser Hinsicht wertlos sind.

Zur Veranschaulichung der bedeutenden Vorsicht, welche erforderlich ist, mögen die folgenden Reaktionen erwähnt werden.

Fügt man 4 ccm Normalschwefelsäure zu 40 ccm einer Normallösung von Natriumnitrat hinzu, so läfst sich in der Flüssigkeit nicht eine Spur von freier Schwefelsäure nachweisen. Infolge des grofsen Überschusses an Natriumsalz ist die Schwefelsäure vollständig durch Natrium gebunden, zugleich natürlich unter Freiwerden einer entsprechenden Menge Salpetersäure.

Wendet man indes anstatt 4 ccm Normalschwefelsäure 40 ccm $^1/_{10}$ Säure an, so wird, obwohl die Mengen an Säure und an Salz genau die gleichen sind, der Gleichgewichtszustand vollkommen verändert. Die gröfsere vorhandene Menge an Wasser gleicht infolge seiner Affinität zu Schwefelsäure in gewissem Grade die Affinität des Natriums aus. Es ist freie Schwefelsäure in der Lösung vorhanden und läfst sich durch die Herapathitreaktion aufs deutlichste nachweisen.

Diese Abweichung läfst sich noch schärfer in folgender Weise verdeutlichen.

Von einer Mischung von 4 ccm Normalschwefelsäure und 40 ccm Normalnatriumnitratlösung lasse man je einen Tropfen in zwei kleine Porzellangefäfse, die zuvor schwach erwärmt wurden, einfliefsen. Darauf bringe man in das eine der Gefäfse einen einzigen Tropfen destilliertes Wasser und stelle dann die Herapathitprobe an beiden Proben an. In wenigen Minuten wird die eine, welche den Wassertropfen enthält, deutliche Krystalle von Herapathit zeigen, während in der anderen keine Spur dieser Reaktion eintritt. Auf diese Weise wird die Wirkung der Verdünnung auf die Änderung des Gleichgewichts in der Lösung einer Base mit verschiedenen Säuren für das Auge durch eine chemische Reaktion sichtbar gemacht. Es war das bisher eine Schlufsfolgerung aus physikalischen Änderungen, welche grofse Genauigkeit in der Messung erfordern. Man erhielt Resultate von ganz genau dem gleichen Charakter, wenn man das Natriumnitrat durch Bromkalium ersetzte, und es herrscht kein Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit.

[1] *Prinzipien d. Chem.*, englische Ausgabe, 1, 377 (Note).

Wie sich erwies, ist die Anwendbarkeit dieser Methode bedeutend nzuschränken infolge der Tendenz mancher Säuren, in freiem Zuande das Herapathitreagens zu zersetzen. Aus diesem Grunde ɔnnten die Affinitäten von Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlor-, ɔd- und Salpetersäure nicht genau gemessen werden, obwohl zahliche Versuche, bisweilen 30 oder 40 und mehr, angestellt wurden. ıdes sind diese Versuche nicht völlig ohne Resultat geblieben; sie zeigen, ıſs Chlorsäure von allen bekannten Säuren die stärkste Affinität Basen besitzt. Es lieſs sich von vornherein erwarten, daſs eine ch oxydierte Säure des Chlors eine stärkere Affinität als Chlorısserstoff besitzen würde. Ferner ergab sich, daſs die verhältnisıſsige Affinität der Salpetersäure bisher etwas zu hoch angenommen ırde; setzt man die der Salzsäure = 100, so übersteigt die der lpetersäure schwerlich 75.

Die schwächeren Säuren, welche gröſstenteils ohne Einwirkung f die Reaktionsflüssigkeit sind, liefern befriedigende Resultate. von ausnehmen muſs man jedoch Oxal- und Weinsäure, da die igemachte Säure saure Salze von geringer Löslichkeit zu bilden ıeigt ist; dieselben fallen aus, wodurch sich die Versuchslingungen ändern.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate verchnet.

zsäure	29.37	13.68	100
nsteinsäure	1.21	0.21	1.54
igsäure	2.28	0.14	1.02
·onensäure	1.02	0.53	3.87
·ophosphorsäure	0.963	0.926	6.77
lframsäure	1.2	0.2	1.46

Die erste Spalte dieser Tabelle giebt ohne Rücksicht auf die sizität der Säure die absolute Molekülzahl des Natriumsalzes an, ches man hinzufügen muſs, damit ein Molekül Schwefelsäure so lständig mit Base gesättigt wird, daſs eine Reaktion auf freie ıwefelsäure nicht mehr eintritt.

In der zweiten Spalte sind diese Zahlen in der Weise modifirt, daſs sie gerade die verhältnismäſsige Affinität der Säure darllen. Bei einbasischen Säuren ist die Molekülzahl durch 2 diviırt, bei vierbasischen mit 2 multipliziert; bei einer dreibasischen ıre ist sie mit $^3/_2$ multipliziert, während nur zweibasische Säuren verändert blieben. Danach ist eine Einheit subtrahiert, da es

stets der Überschufs des Salzes ist, der zugegen sein mufs, um die Schwefelsäure mit Base zu sättigen, welcher den Mafsstab für die Affinität der Säure liefert. Ohne Anwendung dieser Korrektion würde das ganze Resultat unbrauchbar sein.

Die dritte Spalte giebt die Zahlen auf Salzsäure = 100 bezogen an.

Anstatt Schwefelsäure mit Salzen verschiedener Säuren zu versetzen, können wir auch wechselnde Säuren zu einem Salze hinzufügen, das von der Schwefelsäureeinheit mit einer starken Base gebildet wird, z. B. zu Natriumsulfat.

Man weifs, dafs Schwefelsäure eine schwächere Säure ist als Salzsäure, jedoch haben wir soeben gesehen, dafs sie einem Chloride eine bestimmte Menge Base zu entziehen vermag; dafs ferner bei Gegenwart von Chlorid in genügendem Überschufs Schwefelsäure genug Base aufnehmen kann, um sich selbst völlig damit zu sättigen. Die allgemeine Thatsache, dafs eine bestimmte Säuremenge aus einem Salz durch eine andere Säure, auch wenn diese weit schwächer als die erstere ist, ausgetrieben werden kann, ist durch die Untersuchungen von THOMSEN und von OSTWALD gezeigt. Fügen wir demgemäfs beispielsweise Essigsäure zu einer Lösung von Natriumsulfat, so wird eine deutlich wahrnehmbare Sulfatmenge zersetzt und in Acetat verwandelt. Es entsteht ein Gleichgewichtszustand, in welchem die Flüssigkeit beide Säuren in freiem Zustande und beide Salze enthält. Die Gegenwart freier Säure läfst die gebundene Säure in ihrer Verbindung bestehen, was wir noch nicht zu erklären vermögen. Das Natriumacetat existiert lediglich, wenn freie Essigsäure vorhanden ist.

Die Existenz dieses Gleichgewichtszustandes wurde zuerst von THOMSEN nachgewiesen, welcher ihn aus den beim Mischen der Lösungen auftretenden thermochemischen Änderungen ableitete. OSTWALD kam durch genaue Bestimmungen der Volumänderungen und infolgedessen des spezifischen Gewichtes, welches nach dem Mischen der Lösungen resultierte, und auf anderen Wegen zu ähnlichen Schlüssen.

In beiden Fällen kam man zu den Schlufsfolgerungen durch logische Auslegungen der beobachteten Erscheinungen. Vermittelts der Herapathitreaktion jedoch läfst sich die Austreibung von Schwefelsäure durch eine sehr viel schwächere Säure sofort dem Auge sichtbar machen. Fügen wir somit zur Natriumsulfatlösung Essigsäure,

bringen zwei oder drei Tropfen des Gemenges in eine warme Porzellanschale und setzen etwas Reaktionsflüssigkeit hinzu, so zeigen sich nach wenigen Minuten in grofser Anzahl kleine schwarze Rosetten von auskrystallisiertem Herapathit. Natriumsulfatlösung, welche keine Essigsäure enthält, giebt bei der Herapathitprobe diese Reaktion nicht, sondern trocknet zu einem blafsgelben Rückstand ein.

Verschiedene Säuren weichen bedeutend in ihrem Vermögen, Schwefelsäure und Natrium zu trennen, von einander ab. Folgende Säuren liefern nach Zusatz zu Natriumsulfat mit der Herapathitprobe die hier verzeichneten Resultate:

Apfelsäure giebt eine reichliche Krystallausscheidung.
Bernsteinsäure wirkt ähnlich.
Milchsäure liefert die Reaktion nur mäfsig.
Schleimsäure verhält sich fast ganz so wie Milchsäure.
Vanadinsäure liefert Spuren.
Arsensäure giebt eine reichliche Krystallausscheidung.
Hippursäure bewirkt deutliche Spuren.
Salicylsäure erzeugt deutliche Krystallausscheidung.

Die stärkeren organischen Säuren, Wein-, Oxal- und Citronensäure, scheiden bei Einwirkung auf Natriumsulfat nach dieser Reaktion naturgemäfs Schwefelsäure unter reichlicher Krystallausscheidung von Herapathit aus. Saures Oxalat wirkt wie die freie Säure. Fügt man demnach eine Lösung von Kalium-Di- oder Tetroxalat zu einer Natriumsulfatlösung hinzu, so wird Schwefelsäure ebenso wie durch freie Oxalsäure in Freiheit gesetzt.

Somit hat sich gezeigt, dafs äufserst schwache Säuren, wie Hippur- und Salicylsäure, imstande sind, sogar einer so starken Säure wie der Schwefelsäure eine gewisse Menge Base zu entziehen, wobei nachweisbare Mengen von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Kohlensäure ist noch schwächer als die oben erwähnten. Ostwald fand bei Bestimmung der relativen Affinitäten von Säuren durch den Grad der Zersetzung von Acetamid und durch die Inversion von Rohrzucker keine merkbare Einwirkung durch Kohlensäure. Deshalb erschien es interessant, zu erproben, ob durch Einwirkung dieser Säure eine merkliche Zersetzung von Natriumsulfat auftreten würde.

Lange Zeit wurde vollkommen reines Kohlendioxyd durch eine Natriumsulfatlösung geleitet, ohne dafs nachweisbare Spuren von freier Schwefelsäure auftraten. Dieses Ergebnis war zu erwarten, und dieser Versuch bildete nur einen Vorversuch zur Einwirkung von Kohlensäure unter Druck.

Zu diesem Zwecke wurde Natriumsulfat zugleich mit der Probeflüssigkeit in den einen Schenkel eines gebogenen Rohres gebracht, während man in den anderen Schenkel Natriumbikarbonat füllte; dann wurde das Rohr zugeschmolzen und das Bikarbonat allmählich mehr und mehr erhitzt. Bei einem zweiten Versuch wurde der Druck so hoch gesteigert, dafs das starke Glasrohr zum Schlusse mit Heftigkeit zerschmettert ward. Der Schenkel mit der Probeflüssigkeit und dem Sulfat war in einer Klammer geschützt und blieb unverletzt. Die Flüssigkeit war der Einwirkung von Kohlendioxyd bei hohem Druck ausgesetzt gewesen — doch lieferte sie keine Anzeichen auch für eine nur spurenweise Abscheidung von Schwefelsäure. Hervorzuheben ist, dafs diese Probe entscheidender ist, als wenn man lediglich eine Natriumsulfatlösung angewandt und diese nachher mit der Probeflüssigkeit geprüft hätte, denn im letzteren Falle hätte beim Nachlassen des Druckes die Reaktion sich leicht umkehren können unter Wiederbindung von Schwefelsäure, sofern etwa diese in Freiheit gesetzt war. Doch bei Gegenwart der Probeflüssigkeit während des Druckes konnte diese Umkehrung nicht stattfinden.

Demgemäfs setzt Kohlendioxyd auch unter Druck keine Spur Schwefelsäure aus Natriumsulfat in Freiheit.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Reaktionen zeigen:

1) dafs, wenn man freie Schwefelsäure mit der genügenden Menge eines Salzes versetzt, damit sich alle Schwefelsäure mit der Base des Salzes sättigt, es mit Hilfe der Herapathitprobe möglich ist, den genauen Punkt dieser Sättigung zu ermitteln. Bei diesem Punkte wird notwendigerweise so viel der zuerst mit der Base verbundenen Säure nunmehr frei in Lösung sein, als einem Molekül einer zweibasischen Säure entspricht, d. h. zwei Moleküle einer einbasischen, ein halbes einer vierbasischen Säure etc. Daraus können wir die genaue Natur des entstehenden Gleichgewichtszustandes ableiten;

2) dafs eine so gewonnene Reihe von Gleichgewichtszuständen mit verschiedenen Salzen uns in den Stand setzt, die verhältnismäfsige Stärke der Affinität der in diesen Salzen enthaltenen Säuren zu bestimmen;

3) dafs die schon auf anderen Wegen bewiesene Thatsache, dafs selbst geringe Quantitäten schwacher Säuren nach dem Zusatz zu Sulfaten eine gewisse Schwefelsäuremenge in Freiheit setzen, durch das hier angeführte Mittel sich zum ersten Male durch eine charakteristische chemische Reaktion dem Auge sichtbar machen läfst.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1894.

Über die künstliche Darstellung von Haematit.

Von

HENRYK ARCTOWSKI.[1]

Wiederholt konnte ich beobachten, dafs ein starker Strom von lorammoniumdämpfen, welcher über ein Stück stark verrostetes und zur schwachen Rotglut erhitztes Eisen strich, diesen Überzug ı Eisenoxyd zum Krystallisieren brachte. Diese Bildungsweise ı Eisenglanz scheint mir in doppelter Hinsicht von Interesse zu n.

Zunächst ist dieses eine Modifikation des Verfahrens von HENRI INTE CLAIRE DEVILLE[2], welches darin besteht, dafs man in eine lifferente Atmosphäre, in welcher man Eisenoxyd bis zur lebhaften tglut erhitzt, Spuren von Salzsäure einführt; denn in Wirklichkeit es auch in diesem Falle Salzsäure, die hier durch Dissoziation s Salmiakes entsteht, welche das mineralisierende Agens ist. Sie ıgiert mit dem Eisenoxyd, es bildet sich Eisenchlorid und Wasser, d dieser Wasserdampf, welcher in statu nascendi auf das Chlorid wirkt[3], fällt Eisenoxyd, welches sich dank dieser Umwandlung krystallinischen Zustande abscheidet.

Andererseits aber ist es in geologischer Hinsicht interessant, beobachten, dafs die Gase der Fumarollen in vulkanischen Geınden immer eine gewisse Menge Chlorammonium enthalten, und es zu bemerken, dafs die Spalten, durch welche diese Salmiakmpfe dringen, im allgemeinen, wenn auch nicht immer, mit tafelmigem Eisenglanz- und Haematitkrystallen bekleidet sind.

Hiernach ist es mir wahrscheinlich, dafs auch das Chlorımonium seinerseits zur Bildung dieser Krystalle beiträgt.

Neben den vielen anderen[4] Bedingungen, bei welchen das Eisenyd in krystallinischem Zustande erhalten werden kann, erscheint r auch diese Bildungsweise für das in der Natur vorkommende

[1] Nach dem Manuskripte des Verfassers ins Deutsche übertragen von BAUMGÄRTEL, München.

[2] Compt. Rend. (1861) 52, 1264.

[3] GAY-LUSSAC, *Ann. Chim. Phys.* (1823) 22, 415.

[4] G. FUCHS, *Die künstlich dargestellten Mineralien.* FOUQUÉ ET MICHEL LÉVY *Synthèse des Minéraux et des roches.* L. BOURGEOIS — *Reproduction artiëlle des Mineraux.*

Eisenoxyd wahrscheinlich. Je nach den speziellen Bedingungen konnte der Eisenglanz auf diese oder andere Weise entstanden sein.

Um besseren Aufschlufs über die krystallisierende Wirkung der Salmiakdämpfe zu erhalten, machte ich einige Versuche bei verschiedenen Temperaturen und ersetzte das Eisenoxyd auch durch andere Oxyde.[1]

Das Oxyd wurde in einem Schiffchen in ein Verbrennungsrohr gebracht, welches an einem Ende zugeschmolzen, am anderen mit einem Stopfen geschlossen war, seitlich befand sich eine Öffnung, welche zum Ableiten der Dämpfe diente; in das zugeschmolzene Ende brachte ich Chlorammonium und erhitzte das Rohr in einem kleinen Verbrennungsofen, während der das Schiffchen enthaltende Teil des Rohres sich in einem bis zur erwünschten Temperatur erhitzten Luftbad befand.

Beim Überleiten der Chlorammoniumdämpfe über das auf ca. 350° erhitzte Fe_2O_3 absorbiert letzteres rasch das Salz, bläht sich auf, schmilzt, und die so gebildete schwarze Masse beginnt zu sieden, während die durchstreichenden Dämpfe sich als gelber Niederschlag kondensieren, weil sie Eisenchlorid mit sich reifsen.

Die erkaltete Masse hat ein glasiges Aussehen, sie ist schwarz mit rotem Reflex, zieht die Feuchtigkeit der Luft an und ist ohne Rückstand in Wasser löslich; es ist dies ein Doppelsalz von NH_4Cl und Fe_2Cl_6 von wechselnder Zusammensetzung. Bei einer höheren Temperatur wird Salmiak ebenfalls absorbiert, aber die Masse schmilzt nicht mehr und ist nicht mehr ganz wasserlöslich; sie hinterläfst eine merkliche Menge amorph gebliebenen Oxydes.

Ein anderer unterhalb 600° ausgeführter Versuch zeigte mir eine höchst interessante Erscheinung. Nach Verlauf von einigen Minuten beginnen kleine Krystalle sich zu bilden; beleuchtet man dieselben und läfst sie glitzern, so kann man ihre Bildung verfolgen. Dann nimmt das Oxyd etwas an Volumen zu, das Ammoniumchlorid wird absorbiert: es ist dieses eine mechanische, trockene Absorption, ohne dafs die Substanz schmilzt, das Salz setzt sich einfach an den Oxydkörnern fest und der ganze Inhalt des Schiffchens wird weifs, es ist dies eine besondere Art Absorptionserscheinung.[2] Nach dem Erkalten zeigte eine mikroskopische Untersuchung, dafs nur ein Teil des Oxydes krystallisiert war; das Ganze war durchsetzt mit gelben

---

[1] Die erhaltenen Produkte erfordern eine besondere Untersuchung.

[2] Siehe OSTWALD, *Allgem. Chemie* 1, 1085.

ıd weifsen, krystallinischen Fragmenten und unveränderten Colco-
.arkörnern.

Endlich, gegen 700°, krystallisiert das Eisenoxyd in den wahrheinlich vollkommen dissoziierten Chlorammondämpfen.

Die also erhaltenen Krystalle zeigen, obgleich sie sehr klein nd, sehr schön die Formen des Haematits. Man konnte das Grundhomboëder *p* mit dem charakteristischen Winkel von 86° beachten und dann auch kompliziertere Krystalle, aus dem Rhomëder *p* gebildet und durch die Basis a^1 und die Flächen des calenoeders e_3 modifiziert. Ihre Form ist diejenige der Haematitystalle von der Insel Elba, und wie es oft bei diesen der Fall ist, sieren ihre Flächen lebhaft.[2]

Zugleich möchte ich noch bemerken, dafs der Salmiak, welcher ch sehr langsam auf der noch sehr warmen Wand des Glasrohres ıs der überhitzten Salmiakatmosphäre niederschlägt, in schönen einen einzelnen, nicht modifizierten Würfeln krystallisiert.[3]

[1] Siehe Ostwald, *Allgem. Chemie*, 1, 1085.

[2] Diese krystallographischen Angaben verdanke ich Herrn A. Collon.

[3] Im Museum d'Histoire Naturelle in Paris befinden sich einige Exemare natürlichen Salmiaks, die besonders in Gestalt und Gruppierung diesen oscheidungen gleichen.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 28. April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1894.

Doppelbromüre von Palladium.

Von

EDGAR F. SMITH und DANIEL L. WALLACE.

BONSDORFF[1] war einer der ersten Chemiker, welche die Darstellung von Doppelhaloidsalzen des Palladiums mit anderen Metallen versuchten. Aufser der einfachen Erwähnung der Thatsache, dafs er Palladiumbromid durch die Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure auf das Metall erhielt; ferner, dafs die auf diese Weise erhaltene Verbindung sich, allem Anschein nach, „mit den Bromiden elektropositiver Metalle" verband, und dafs er Doppelsalze derselben mit den Chloriden von Kalium, Baryum, Magnesium und Zink darstellte, haben wir keine weiteren Berichte über obigen Gegenstand auffinden können. Es scheint, als ob BONSDORFF keine der von ihm dargestellten Doppelhaloide analysiert hätte. Da wir wünschten, ein Salz, oder Salze von Palladium zu finden, welche für die Bestimmung des Atomgewichts von Palladium geeignet wären, aber zu diesem Zweck noch nicht angewandt wurden, so stellten wir verschiedene Doppelbromide dieses Metalles dar, in der Hoffnung, eine oder vielleicht mehrere Verbindungen unter ihnen zu finden, welche für diesen Zweck brauchbar wären.

Sehr reines metallisches Palladium wurde daher in einem Gemisch von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure aufgelöst, der Rückstand mit Bromwasserstoffsäure befeuchtet und auf dem Wasserbad wiederholt zur Trockne eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene, rotbraune Palladiumbromid war in bromwasserstoffhaltigem Wasser leicht löslich.

Gewogene Quantitäten dieses trockenen Bromids wurden mit äquivalenten Mengen der metallischen Bromide in bromwasserstoffhaltigem Wasser aufgelöst. Beim Abdampfen der Lösung wurden krystallinische Rückstände erhalten, welche stets in Wasser aufgelöst und umkrystallisiert wurden.

Kalium-Palladium-Bromür.

K_2PdBr_4.

Dieses Salz schied sich aus wässeriger Lösung in glänzenden rötlichbraunen Nadeln ab. Es ist wasserfrei, sehr beständig und

[1] *Pogg. Ann.* [1] N. F. 19, 347.

rändert sich nicht an der Luft. Bei der Analyse bedienten wir s zur Bestimmung des Palladiums der von FRENKEL[1] angegebenen ›thode. Beim Einhalten dieser Vorschriften kann das Brom pallaımfrei vermittelst salpetersauren Silbers niedergeschlagen werden.

Analyse. — 0.4930 g trockenen Materials gab 0.1045 g metallisches Pallam, gleich 21.19 % Pd und 0.7428 g Bromsilber, gleich 63.79 % Br, während Theorie 21.12 % Pd und 63.50 % Br für K_2PdBr_4 verlangt.

Eine zweite Portion der Substanz, welche 0.2613 g wog, wurde im Wasserfstrom gelinde erhitzt und der Rückstand nach dem Abkühlen mit heifsem .sser ausgezogen. Beim Verdampfen dieser wässerigen Lösung zur Trockne :den 0.1251 g Bromkalium erhalten. Dieser Betrag ist gleich 15.58 %, ırend die Theorie für dieses Doppelsalz 15.45 % Bromkalium fordert.

In der Hoffnung, durch Hinzugabe von Brom zu der wässerigen sung des obigen Salzes und Digerieren derselben mit diesem agens bei einer 70° nicht überschreitenden Temperatur möglicherise ein Salz von der Formel K_2PdBr_6 zu erhalten, führten · verschiedene Versuche dieser Art aus. Das Resultat entach nicht unseren Erwartungen, da das Produkt in der That Salz von einfacherer Zusammensetzung — K_2PdBr_4 mit zwei lekülen Krystallwasser — $K_2PBr_4 + 2H_2O$ war. Es schied sich langen, dunkelbraunen, glänzenden Nadeln ab, welche an der Luft r schnell ihren Glanz verlieren, undurchsichtig werden und eine lichbraune Farbe annehmen. Infolge der rapiden Krystallwasserabe kommen die analytischen Resultate den theoretischen Erlernissen nicht so nahe, als sich wohl erwarten liefse.

Analyse. — 0.3235 g Substanz gaben 0.0660 g oder 20.37 % metallisches ladium, ferner 0.4565 g Bromsilber, gleich 60.00 % Brom und 0.0201 g sser, gleich 6.21 %. Die Formel $K_2PdBr_4 + 2H_2O$ verlangt 19.71 % Pd, ! % Br und 6.65 % H_2O.

Ammonium-Palladium-Bromür.

$(NH_4)_2PdBr_4$.

Dieses Salz krystallisiert in schönen, grofsen, olivenbraun gebten Krystallen, welche anscheinend einen orthorhombischen Haıs besitzen. Sie sind wasserfrei und völlig beständig an der Luft, und ›en etwa dieselbe Löslichkeit wie das entsprechende Kaliumsalz.

Analyse. — 0.2528 g trockener Substanz gaben 0.0585 g metallisches ladium, gleich 23.14 % und 0.4090 g Bromsilber, gleich 68.82 % Brom, ırend der theoretische Prozentsatz für Pd = 22.91 und für Brom = 69.17 ist.

Da dieses Salz, sowie das entsprechende Kaliumsalz wasserfrei und beide ohne grofse Schwierigkeit in reinem Zustande erhalten

[1] *Diese Zeitschr.*, 1, 229.

werden können, so beabsichtigen wir, dieselben für eine fernere Bestimmung des Palladiumatomgewichtes zu benutzen.

Natrium-Palladium-Bromür.

Bei der Bereitung dieses Salzes stiefsen wir auf grofse Schwierigkeiten und nur wenn die äquivalente Mengen von Natrium- und Palladium-Bromid enthaltende Lösung im Vakuum-Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit aufgestellt wurde, schied sich das Salz in grofsen, tiefrot gefärbten Tafeln ab, welche sich als äufserst zerfliefslich erwiesen. Die Analyse mufste daher mit unvollständig getrocknetem Material vorgenommen werden. Infolge eines Unfalles sind wir nicht im Stande, eine Angabe über den Bromgehalt zu machen, und beschränken uns daher auf die Angabe der Palladium- und Wasserprozente, welche 19.68 % Pd und 14.67 % H_2O betrugen. Ein Salz von der Zusammensetzung $Na_2PdBr_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ würde 19.25 % Pd und 14.63 % H_2O erfordern.

Dieses Salz ist sehr zerfliefslich und zwar in höherem Grade als das entsprechende Doppelchlorid von Natrium und Palladium.

Strontium-Palladium-Bromür.

Die Lösung dieses Salzes stand ebenfalls mehrere Tage lang, bevor man Krystalle sich ausscheiden sah. Dieselben bestehen aus kurzen schwarzen Prismen, welche luftbeständig sind.

Analyse. — 0.2256 g lufttrockener Substanz gaben 0.0366 g Pd oder 16.22 % und 0.2643 g Bromsilber, oder 49.82 % Br, sowie 0.0679 g schwefelsaures Strontium, gleich 14.09 % Sr.

Eine zweite Analyse gab 0.0518 g Pd oder 16.79 %, 0.3595 g Bromsilber oder 49.57 % Brom, 0.0861 g schwefelsaures Strontium, gleich 13.29 % Sr und 0.0544 g Wasser, entsprechend 17.63 %.

Ein Salz von der Zusammensetzung $SrBr_2 . PdBr_2 + 6H_2O$ würde verlangen:

17.11 % Pd
13.99 % Sr
51.47 % Br
17.37 % H_2O

Die Abweichung im Brombetrage glauben wir einem geringen Verlust dieses Körpers beim Trocknen zuschreiben zu müssen.

Mangan-Palladium-Bromür.

Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und schied sich wie die beiden vorhergehenden Salze erst nach langem Stehen aus

einer wässerigen Lösung aus. Seine Krystallform ist anscheinend er des Ammoniumsalzes gleich. Die Krystalle sind mattschwarz.

Analyse. — 0.1829 g lufttrockener Substanz wurden sorgfältig in einem uftbade erhitzt, bis das Gewicht konstant blieb. Der Verlust an Wasser etrug 20.39 %. Der wasserfreie Rückstand wurde dann bei mäfsiger Tempetur der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde e Masse mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Das schwammige Palladium og 0.0331 g, gleich 18.09 % Pd. Das Filtrat von dem Palladium ergab 29 % Mangan.

Diese Resultate zeigen die Existenz eines Salzes von der Formel $nPdBr_4 + 7H_2O$ an, welches verlangen würde:

17.52 % Pd
9.05 % Mn
20.73 % H_2O

Es wurde ein Versuch gemacht, die Doppelhaloidsalze von Zink ıd Kadmium mit Palladium darzustellen, jedoch krystallisierten e Produkte so schlecht, dafs die Analyse derselben aufgegeben urde.

Universität von Pennsylvanien, 25. April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1894.

Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Molybdänsäure.

Von

Edgar F. Smith und George W. Sargent.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Wolframsäure und Molybdänsäure ist von Schiff[1] untersucht worden, desgleichen von Jeclu[2] und Piutti.[3] Schiff erklärte, daſs die Produkte von Wolframsäure und Phosphorpentachlorid hauptsächlich aus Phosphoroxychlorid und einem braungefärbten Wolframoxychlorid beständen. Als Jeclu Schiffs Versuche wiederholte, erhielt er Phosphoroxychlorid und das Hexachlorid von Wolfram. Dieses Resultat wurde beim Erhitzen von einem Teil WO_3 und drei Teilen Phosphorpentachlorid in Einschmelzröhren erhalten. Piutti substituierte Molybdänsäure und hoffte ein entsprechendes Molybdän-Hexachlorid zu erhalten. Dieses gelang nicht; statt dessen erhielt Piutti eine Verbindung, welche bei der Analyse zu der Formel $MoCl_5.POCl_3$ führte. Neben den dunkelgrün gefärbten Krystallen dieser Verbindung ergab sich eine rötlichbraune Flüssigkeit. Nachdem die Glasröhre geöffnet und die Flüssigkeit entfernt worden war, wurde das Rohr mit einer Woulffschen Flasche verbunden, welche wiederum mit einer Trockenröhre in Verbindung stand. Das andere Ende der zugeschmolzenen Röhre wurde sodann geöffnet und mit einem Kohlensäure-Entwickelungsapparat verbunden. Hierauf tauchte man die Glasröhre in Wasser von 80° und leitete einen Strom von Kohlensäure hindurch, worauf die grüngefärbten Krystalle sublimierten. Dieselben wurden sorgfältig gesammelt und gaben Resultate, welche zu der oben angegebenen Formel führten.

Wir haben den Versuch Piuttis unter wenig modifizierten Bedingungen wiederholt und setzten 1.5 g Molybdänsäure und 10 g Phosphorpentachlorid in einer zugeschmolzenen und mit Chlor gefüllten Röhre einer Temperatur von 175° C. aus. Nach dem Abkühlen waren die Seiten der Röhre mit grünlich-schwarzen Krystallen bedeckt. Das eine Ende der Glasröhre wurde dann abgebrochen, mit einer trockenen Flasche schnell verbunden, und hierauf das andere Ende der Röhre ebenfalls geöffnet und mit dem Gasableitungsrohre eines Chlor-Entwickelungsapparates in Verbindung gesetzt. Während das Chlor durch die Röhre ging,

[1] *Lieb. Ann.* **102**, 115. [2] *Lieb. Ann.* **187**, 255. [3] *Gazz. chim.* **9**, 538.

rde die letztere gelinde erwärmt, worauf eine farblose Flüssigkeit erdestillierte, die sorgfältig aufgefangen wurde. Späterhin sublierten grünlichschwarze Krystalle, welche wir gesondert in einem ckenen Gefäſse sammelten. Die Analyse der erwähnten farblosen issigkeit ergab, daſs dieselbe aus Phosphoroxychlorid bestand. e grünlichschwarze feste Substanz wurde schnell gewogen, und ar in Wägeröhren. Das Gefäſs, welches die zur Chlorbestimmung wählte Portion enthielt, wurde nach dem Wägen unter Wasser korkt und die Substanz allmählich in das Wasser eingelassen. e entwickelten Gase wurden auf diese Weise völlig absorbiert.

Chlorbestimmungen. 1. — 0.3702 g Substanz gaben 1.0881 g Chlorer, gleich 0.2720 g Chlor, oder 73.47 %. 2. — 0.3103 g Substanz gaben 974 g Chlorsilber, gleich 0.2268 g Chlor, oder 73.14 %.

Phosphorbestimmungen. 1. — 0.5610 g Substanz gaben 0.1375 g ophosphorsaure Magnesia, gleich 6.84 % Phosphor. 2. — 0.7991 g Substanz en 0.1914 g pyrophosphorsaure Magnesia, gleich 6.67 % Phosphor.

Molybdänbestimmungen. — Die Substanz wurde mit Schwefelammon digeriert und das Trisulfid aus dieser Lösung durch Salzsäure niederchlagen. Dasselbe wurde dann in das Disulfid umgesetzt und als solches rogen. 0.2385 g Material gaben 0.0457 g, gleich 19.17 % Mo.

Aus diesen Zahlen leiten wir ein Atomverhältnis ab, welches sere Substanz als eine Verbindung von einem Molekül Molybdäntachlorid mit einem Molekül des Phosphorpentachlorid — $Cl_5.PCl_5$ — hinstellen würde. Die theoretischen Prozentzahlen d in diesem Falle: Mo = 19.91 %, Cl = 73.65 %, P = 6.43 %.

Unsere Verbindung ist grünlichschwarz und zersetzt sich ganz cht. Da die Bedingungen, unter welchen wir experimentierten, was verschieden von den Piuttischen Versuchsbedingungen sind, kann es nicht überraschen, daſs unser Produkt ein anderes ist. ir wandten einen Überschuſs von Phosphorchlorid an und sorgten für, daſs die Glasröhre, in welcher die Reaktion stattfand, Chlor thielt. Später destillierten wir auch das Phosphoroxychlorid in einem rom von Chlorgas ab und benutzten Kohlensäure erst nach der tfernung der Flüssigkeit, jedoch nicht während der Zeit, während lcher die Glasröhre noch einer gelinden Hitze ausgesetzt wurde. er Verlauf der Reaktion kann vielleicht in folgender Weise wiedergeben werden: $2MoO_3 + 8PCl_5 = 6POCl_3 + 2MoCl_5.PCl_5 + Cl_2$.

Selbst bei Verwendung eines gröſseren Überschusses an Phosphorlorid ergab sich dasselbe Produkt, so daſs man kaum erwarten kann, rmittelst dieser Reaktion das Hexachlorid von Molybdän zu erhalten.

Universität von Pennsylvanien, 26. April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1894.

Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.

VI. Abhandlung.

Von

F. Kehrmann und E. Böhm.

(Aus dem Anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

Spaltungsprodukte der Phosphorluteowolframsäure.

Nach Versuchen von Herrn Böhm.

In der V. Abhandlung über komplexe Säuren[1] ist mitgeteilt, dafs die normalen, gelb gefärbten Alkalisalze der Phosphorluteowolframsäure von der Formel $3RO.P_2O_5.18WO_3$ durch gemäfsigte Einwirkung von Alkalien unter Addition von 2RO und Verlust von $1WO_3$ eine neue farblose Salzreihe liefern, welche also der allgemeinen Formel $5RO.P_2O_5.17WO_3$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Diese Spaltung, welche bei Anwendung von Bikarbonaten der Alkalimetalle besonders glatt verläuft, hat Herr Böhm quantitativ verfolgt, um die offen gebliebene Frage zu beantworten, ob der Vorgang thatsächlich genau der Gleichung $3K_2O.P_2O_5.18WO_3 + 3K_2O = 5K_2O.P_2O_5.17WO_3 + K_2WO_4$ entspricht, oder ob gleichzeitig nebenher noch andere Zersetzungsprodukte entstehen. Die quantitative Analyse der Spaltung des Ammoniumsalzes der Luteosäure durch Ammoniumbikarbonat hat nun gezeigt, dafs dieselbe so genau, wie billig erwartet werden konnte, der gegebenen Gleichung entsprechend verläuft.

Dieses Resultat ist wichtig, weil dadurch beide Salzreihen, die Luteoreihe und die 17-Reihe in einen genau bestimmten, durch eine einfache Gleichung ausdrückbaren genetischen Zusammenhang gebracht werden, welcher in den dereinstigen Konstitutionsformeln beider Reihen zum Ausdruck kommen mufs.

Natürlich konnte jetzt die ältere vermeintliche Beobachtung,[2] dafs die Salze der farblosen Reihe durch Einwirkung starker Säuren quantitativ in die der gelben Reihe umgewandelt würden, nicht länger aufrecht erhalten werden, sondern auch dieser Vorgang mufste von neuem eingehend untersucht, und wenn möglich, ebenfalls quantitativ verfolgt werden.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 4, 138.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1805.

Eine solche quantitative Analyse der Zersetzung des farblosen .monsalzes der 17-Reihe durch verdünnte Salzsäure hat nun das r merkwürdige Resultat gegeben, dafs neben ca. 95 % zurück-ıldeten Luteosalzes, etwa 4 % Duodecisalz $3(NH_4)_2O.P_2O_5.24WO_3$ l etwa 0.25 % freie Phosphorsäure entstehen.

Es zeigt sich demnach auch in den Resultaten der Säurespal-g der farblosen Reihe ganz evident ein genetischer Zusammen-g zwischen beiden Salzreihen. Da indessen schon früher[3] die ›bachtung gemacht worden war, dafs die Luteosalze nicht direkt den farblosen Salzen durch Säurewirkung entstehen, sondern ɜ zunächst an Basis ärmere farblose Zwischenprodukte gebildet ·den, so kann der Verlauf der Säurespaltung noch nicht als ge-;end in seinen Phasen erforscht gelten.

Experimentelles.

Vorauszuschicken sind einige von Herrn Böhm ausgeführte ılysen des Ammonium- und Kaliumsalzes der 17-Reihe, welche ɔn Zweifel an der Richtigkeit der aufgestellten Formeln aus-liefsen. Beide Salze sind nach dem früher beschriebenen Ver-ren erhalten und sorgfältig gereinigt worden.

$$\text{A. } 5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3 + 16H_2O.$$

I. 5.2230 g wasserh. Salz verloren durch Glühen 0.6153 g Wasser + Ammoniak und gaben
0.2535 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.162179 g P_2O_5 und 4.445520 g WO_3.

II. 6.3492 g wasserh. Salz verloren durch Glühen 0.7452 g Wasser + Ammoniak und gaben
0.3033 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.194039 g P_2O_5 und 5.409961 g WO_3.

II. 7.4632 g wasserh. Salz verloren durch Glühen 0.8760 g Wasser + Ammoniak und gaben
0.3583 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.229226 g P_2O_5 und 6.357973 g WO_3.

V. 2.4821 g wasserh. Salz gaben 0.0850 g NH_3.

V. 2.5909 g wasserh. Salz gaben 0.0964 g NH_3.

Berechnet für $H_4)_2O.P_2O_5.17WO_3 + 16H_2O$:		Gefundene Prozente: I.	II.	III.	IV.	V.
P_2O_5	= 3.064 %	3.105	3.056	3.071	—	—
WO_3	= 85.110 %	85.114	85.207	85.191	—	—
NH_3	= 3.668 %	—	—	—	3.425	3.720
H_2O	= 8.158 %	8.06	8 02	8.03	—	—

$$\text{B. } 5K_2O.P_2O_5.17WO_3 + 21 \text{ oder } 22H_2O.$$

I. 5.0350 g verloren durch Glühen 0.4040 g Wasser und gaben
0.2343 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.149896 g P_2O_5.

---

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1805.

Ia. 3.8657 g wasserh. Salz entsprechend 3.5555 g wasserfreies Salz gaben 0.5818 g KCl entsprechend 0.3676 g K_2O.

II. 5.1023 g verloren durch Glühen 0.3880 g Wasser und gaben 0.2317 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.148232 g P_2O_5.

IIa. 3.6787 g wasserh. Salz entsprechend 3.3990 g wasserfreies Salz gaben 0.5584 g KCl entsprechend 0.3528 g K_2O.

Berechnet für $5K_2O.P_2O_5.17WO_3$:	Gefundene Prozente: I.	Ia.	II.	IIa.
P_2O_5 = 3.116 %	3.24	—	3.14	—
WO_3 = 86.567 %	86.42 [1]	—	86.49 [1]	—
K_2O = 10.316 %	—	10.34	—	10.37
H_2O = —	8.02	—	7.60	—

Aus den Analysen I. und Ia. berechnet sich $K_2O:P_2O_5 = 5:1.036$.
" " " II. und IIa. " " $K_2O:P_2O_5 = 5:1.002$.

Spaltung des Ammonsalzes der Phosphorluteowolframsäure durch Ammoniumbikarbonat.

Wie in der V. Abhandlung gezeigt ist, wirkt Ammoniumbikarbonat auf das Salz $3(NH_4)_2O.P_2O_5.18WO_3 + 14H_2O$ unter Bildung der Verbindung $5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3 + 16H_2O$ ein. Ist nun dieses Salz neben Wolframat die einzige bei dieser Reaktion gebildete komplexe Verbindung, oder entstehen daneben noch andere? Da das Ammonsalz der 17-Reihe in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so konnte man hoffen, einerseits durch Feststellung von dessen durch die Spaltung entstandener Quantität, andererseits durch Analyse des Filtrats die aufgeworfene Frage zu beantworten. Falls die Zersetzung der in der Einleitung gegebenen Gleichung entsprach, mufste in dem ausgeschiedenen Salz der 17-Reihe die gesamte in Form von Luteosalz angewandte Phosphorsäure wiedergefunden werden, während das Filtrat durch Abdampfen und Glühen die 1 Molekül WO_3 entsprechende Menge reine Wolframsäure liefern mufste. Natürlich mufste das Gelingen des Versuches von dem Grade der Schwerlöslichkeit des 17-Salzes und von dem quantitativen Verlauf der Reaktion abhängen.

Von dieser Überlegung ausgehend, wurden zunächst zwei Analysen nach folgendem Verfahren ausgeführt.

Etwa 10 g Luteosalz wurden in der eben ausreichenden Menge kalten Wassers gelöst und mit der kalt gesättigten Bikarbonatlösung in Anteilen unter Umrühren bis zur eingetretenen Entfärbung versetzt, nach $^1/_4$stündigem Stehen abgesaugt und mit wenig

[1] Aus der Differenz berechnet.

kaltem Wasser nachgewaschen. Das ausgeschiedene 17-Salz wurde lufttrocken gewogen und in dem in einem Platintiegel eingedampften und geglühten Filtrat etwa vorhandene Phosphorsäure bestimmt.

I. 10.1430 g $3(NH_4)_2O.P_2O_5.18WO_3+14H_2O$ gaben
9.1842 g $5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3+16H_2O$ und
1.0725 g Glührückstand des Filtrats, worin
0.0319 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.0204 g P_2O_5 und 1.0521 g WO_3 gefunden wurden.

II. 11.0864 g $3(NH_4)_2O.P_2O_5.18WO_3+14H_2O$ gaben
10.4172 g $5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3+16H_2O$ und
0.5573 g Glührückstand des Filtrats, worin
0.0134 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.00857 g P_2O_5 und 0.54873 g WO_3 gefunden wurden.

I. 10.143 g Luteosalz sollten 9.9434 g 17-Salz ergeben, während
9.1842 g = 92.36 % der von der Gleichung geforderten Menge gefunden wurden. Im Glührückstand berechnet sich $P_2O_5:WO_3 = 1:31.56$.

II. 11.0864 g Luteosalz sollten 10.8705 g 17-Salz geben, während
10.4172 g = 95.83 % der berechneten Menge gefunden wurden. Im Glührückstand berechnet sich $P_2O_5:WO_3 = 1:39.20$.

Als einfachste Erklärung der geringen Abweichung der gefundenen von den aus der Gleichung berechneten Quantitäten an 17-Salz, sowie des Vorhandenseins von etwas Phosphorsäure neben einem entsprechenden Plus von WO_3 im Filtrat ergab sich die Annahme, dafs eine gewisse Menge 17-Salz infolge des Auswaschens in das Filtrat übergegangen war. Um daher den durch das Auswaschen bedingten Fehler möglichst zu eliminieren, wurde ein bedeutendes Quantum Luteosalz in der angegebenen Art durch Bikarbonat zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, ohne ihn auszuwaschen, und das Filtrat nach dem Abdampfen und Glühen analysiert.

III. 24.9180 g Luteosalz gaben
1.0460 g Glührückstand des Filtrats, worin nur
0.0017 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.00109 g P_2O_5 und 1.04491 g WO_3 gefunden wurden.
24.9180 g Luteosalz sollten
1.01163 g WO_3 geben, während
1.04491 g, d. i. nur 0.03328 g zuviel gefunden wurden, entsprechend 103 % der berechneten Menge. Im Glührückstand berechnet sich diesmal $P_2O_5:WO_3 = 1:588$.

Vergleicht man weiter die Spur im Filtrat gefundene Phosphorsäure mit dem darin vorhandenen Plus von Wolframsäure, so stellt sich das Verhältnis beider wie 1:18.7, was direkt darauf hindeutet, dafs die Phosphorsäure im Filtrat in Form einer Spur 17-Salz vorhanden war. Die demnach über Erwarten genaue Übereinstimmung

der im Filtrate gefundenen Wolframsäure mit der berechneten Menge beweist wohl einwandsfrei, dafs die Bildung des Ammoniumsalzes der 17-Reihe der in der Einleitung aufgestellten einfachen Gleichung entspricht.

Spaltung des Ammoniumsalzes der 17-Reihe durch verdünnte Salzsäure.

Wie bereits in der V. Abhandlung über komplexe Säuren ausgeführt ist, konnte die ältere Beobachtung, dafs die Salze der farblosen Reihe durch starke Säuren ohne Nebenprodukte in diejenigen der Luteo-Reihe übergingen, unmöglich richtig sein, nachdem erkannt war, dafs das Verhältnis von $P_2O_5:WO_3$ in beiden Salzreihen nicht das gleiche ist. Es handelt sich also jetzt darum, den Verlauf der Säurewirkung an gröfseren Substanzproben, wie früher zu Gebote standen, nochmals zu untersuchen und, wenn möglich, quantitativ zu analysieren. Demzufolge wurden zuerst etwa 20 g Ammonsalz der 17-Reihe mit stark überschüssiger 10 %iger kalter Salzsäure übergossen. Nach kurzem Umrühren entstand eine klare, fast farblose Lösung. Als diese langsam zum Sieden erhitzt wurde, färbte sie sich gelb und schied eine unbedeutende Menge eines weifsen, feinpulverigen Niederschlages aus. Das Digerieren der Wärme wurde so lange fortgesetzt, bis sich dessen Quantität nicht mehr vergröfserte und derselbe dann abfiltriert. Dieser Niederschlag erwies sich bei der qualitativen Prüfung als das unlösliche Ammonsalz der Phosphorduodeciwolframsäure $3(NH_4)_2O.P_2O_5.24WO_3$ + aq., während das stark gelbgefärbte Filtrat mit festem Salmiak grofse Mengen des Ammonsalzes der Luteosäure ausschied, welches abgesaugt wurde. Der durch Salmiak nicht fällbare kleine Anteil der Luteosäure wurde mit salzsaurem Chinolin vollends gefällt, und das farblose Filtrat, welches frei von Wolfram war, zur Prüfung auf Phosphorsäure nach entsprechender Konzentration mit Ammoniak und Magnesiamixtur versetzt, wodurch alsbald ein deutlicher Niederschlag von Magnesiumammonphosphat hervorgerufen wurde.

Die Spaltungsprodukte des Ammonsalzes der 17-Reihe durch verdünnte Salzsäure sind demnach viel Ammonsalz der 18-Reihe, neben wenig Ammonsalz der 24-Reihe und einer entsprechenden Quantität freier Phosphorsäure. Zur genauen Bestimmung der Mengen der einzelnen Spaltungsprodukte war durch den beschriebenen Versuch der Weg bereits angezeigt. Die folgenden beiden quantitativen Bestimmungen sind so ausgeführt, dafs etwa 12 g 17-Salz

der beschriebenen Weise mit Salzsäure gespalten, und das Duodeci-
z nach dem Abfiltrieren und Auswaschen geglüht und gewogen
rde. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, mit reinem,
tem Salmiak gefällt und der Niederschlag des Luteosalzes eben-
ls geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit Chinolinchlor-
lrat gefällt und der Niederschlag des Chinolinsalzes der Luteo-
ıre nach dem Auswaschen mit verdünnter salzsaurer Chinolin-
ung, Glühen und Wiegen als Luteosalz in Rechnung gestellt.
.s Filtrat vom Chinolinniederschlag endlich diente zur Bestimmung
r Phosphorsäure.

I. 11.8757 g $5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3+16H_2O$ entsprechend,
10.2900 g $P_2O_5+WO_3$ gaben
0.4180 g $P_2O_5+WO_3$ als Duodecisalz,
9.8880 g $P_2O_5+WO_3$ als Luteosalz und 0.037 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend
0.0236 g P_2O_5.

II. 11.3373 g $5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3+16H_2O$ entsprechend,
9.9966 g $P_2O_5+WO_3$ gaben
0.3944 g $P_2O_5+WO_3$ als Duodecisalz,
9.4952 g $P_2O_5+WO_3$ als Luteosalz und 0.0358 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend
0.0229 g P_2O_5.

Angewandt wurden:	Gefunden wurden:
In Analyse I als 17-Salz	4.06 % als Duodecisalz,
10.2900 g $P_2O_5+WO_3$	96.09 % als Luteosalz,
	0.23 % als Phosphorsäure.
= 100 %	100.38 %
In Analyse II als 17-Salz	3.94 % als Duodecisalz,
9.9966 g $P_2O_5+WO_3$	94.98 % als Luteosalz,
	0.23 % als Phosphorsäure.
= 100 %	99.15 %

Die gefundenen Zahlen beweisen durchaus die Brauchbarkeit
r angewandten Methode. Die auffallend gute Übereinstimmung
ider Analysen deutet ferner darauf hin, dafs das Mengenverhältnis der
altungsprodukte von der Quantität der angewandten Salzsäure ziem-
h unabhängig, und vielmehr in der allerdings noch rätselhaft ge-
ebenen Natur des Vorganges selbst begründet ist. Möglicher-
ise schafft die demnächst auszuführende eingehendere Unter-
chung der durch kalte Salzsäure aus den 17-Salzen gebildeten
·blosen Zwischenprodukte (die früher als saure Salze der Hydro-
ıre angesehen wurden) weitere Aufklärung.

Genf, im Mai 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1894.

Beiträge zur Kenntnis des Lösungsvorganges.

Von

H. ARCTOWSKI.[1]

Zweite Mitteilung.[2]

Mit vier Figuren im Text.

Über die Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff und die Natur dieser Auflösung.

Die Auflösung des Jod in Schwefelkohlenstoff zeigt uns einen Lösungsvorgang, der sich durch seine Einfachheit auszeichnet, und daher zum Studium dieser Erscheinung sehr geeignet sein dürfte. Es ist ja das Jod ein einfacher Körper, der ohne chemische Einwirkung auf den Schwefelkohlenstoff ist. Dissoziationsvorgänge sind nicht zu berücksichtigen und sonstige Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sind ausgeschlossen. Ohne Zweifel ist nun das nähere Studium der Eigenschaften derartiger einfacher Lösungen von grofsem Interesse, und es scheint geeignet, einiges Licht in diese Frage zu bringen, welche schon der Gegenstand so vieler Forschungen gewesen ist.

Die Lösung des Jod in Schwefelkohlenstoff scheint mir in mehr als einer Hinsicht der näheren Untersuchung wert. Ein Partikelchen Jod verschwindet in Schwefelkohlenstoff augenblicklich, und gerade als ob es im Lösungsmittel verdampfte, diffundieren recht bald die violetten Wolken seiner Dämpfe in die ganze Masse der Flüssigkeit. Durch verschiedene Arbeiten[3] ist es aber nachgewiesen worden, dafs sich das Jod in dieser Lösung im Zustand starker Desagregation befindet, — sehr wahrscheinlich im molekularen Zustande: J_2. Es schien mir nun wahrscheinlich, dafs die Menge dieser Joddämpfe, welche der Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen aufnehmen kann, eine einfache Funktion der Steigerung der Wärme sein mufs; — ich dachte, wir würden ein ausgezeichnetes Beispiel von einfacher „Lösungstension" besitzen, Auflösungstensionen bei ver-

[1] Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von E. THIELE, München.

[2] Die erste Mitteilung über diesen Gegenstand befindet sich in *Dieser Zeitschr.* 6, 260—267.

[3] MORRIS LOEB, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 611. — HENRI GAUTIER et CHARPY, *Compt. rend.* 110, 189. — ERNST BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 79.

schiedenen Temperaturen (und auch in verschiedenen Lösungsmitteln), mit denen wir leicht die Tensionen des Jods in vergleichende Beziehung bringen könnten, wie es ja die schöne Lösungstheorie von W. Nernst[1] erfordert.

Diese Voraussetzung indessen hat sich nicht bestätigt!

Die Ergebnisse meiner im folgenden mitgeteilten Untersuchungen zeigen deutlich, dafs der vorliegende Lösungsvorgang keineswegs ein so einfacher ist, denn es treten noch Erscheinungen chemischer Anziehung der beiden in Wechselwirkung gebrachten Körper hinzu. Diese Thatsache veranlafst mich, zunächst den beobachteten Vorgängen einige Bemerkungen vorauszuschicken und überhaupt das Phänomen der Lösung im allgemeinen in nähere Betrachtung zu ziehen.

Die Theorien der Lösungen.[2]

Wir möchten zunächst in wenigen Worten die hauptsächlichsten Theorien über die Natur der Lösungen, wie sie von verschiedenen Forschern aufgestellt worden sind, charakterisieren, wodurch wir dann werden sehen können, dafs es in Wirklichkeit nur zwei Schulen giebt: eine chemische[3] und die physikalische. Dies ist recht verständlich, da man den Lösungsvorgang von zwei sehr verschiedenen Gesichtspunkten betrachten kann: Als physikalischen Vorgang einer Diffusion, die mefsbar ist und in jeder Hinsicht mit der Verdampfung zu vergleichen, — andererseits aber, die Natur der Bestandteile der Lösung in Betracht nehmend, als einen Vorgang, dessen Chemismus, wie man zugestehen mufs, sich in vielen Fällen sehr deutlich offenbart.

Ausgehend von der Anschauung, dafs die chemischen Verbindungen eingeteilt werden können in bestimmte und unbestimmte,

---

[1] *Theoretische Chemie* (1893), 383.

[2] Wenn ich auf diese Einzelheiten hier näher eingehe, so geschieht dies, weil es mir scheinen will, dafs die Theorie Mendelejeffs in Deutschland von einem nicht ganz richtigen Standpunkte aufgefafst wird (siehe Nernst, l. c. 420). Ferner möchte ich der allgemein verbreiteten Anschauung entgegentreten, welche Pickering die Autorschaft der sogenannten „Hydrattheorie" zuschreibt, denn diese Theorie ist nichts destoweniger als Berthelots Theorie der Lösungen zu betrachten. Endlich möchte ich die mit Unrecht verkannte Theorie Dossios' erwähnen.

[3] Berthollet kann als Vater dieser Schule betrachtet werden. Er sagt z. B.: „Eine Lösung ist eine wirkliche chemische Verbindung; der einzige Unterschied etc." „Häufig beruht eine Lösung nur auf der Bildung einer wenig beständigen Verbindung, welche die charakteristischen Eigenschaften des gelösten Körpers noch deutlich zeigt." *Statique chimique* (1803) 1, 60, siehe auch Seite 63 und 388.

zählt MENDELEJEFF[1] die Lösungen zu den letzteren. Nach ihm entstehen sie vermöge einer chemischen Energie (Verwandtschaft), welche so schwach ist, dafs die durch sie gebildeten Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen. Sie zerfallen zu einem homogenen flüssigen System, in welchem neben der Verbindung ihre einzelnen Komponenten vorhanden sind. MENDELEJEFF weist darauf hin, dafs die bestimmten chemischen Verbindungen uns alle Stufen der Stabilität darbieten; dafs z. B., während die Dissoziation des Wassers erst bei 800° beginnt, das Schwefeltetrachlorid schon unter 0° eine weitgehende Zersetzung erleidet. In dem gleichen Zustand der Dissoziation befinden sich aller Wahrscheinlichkeit nach diese unbestimmten Verbindungen, welche durch den chemischen Vorgang entstehen, welcher „Auflösung" genannt wird.

„Die Lösungen stellen uns flüssige dissoziierte Systeme vor, welche aus den Molekülen des Lösungsmittels, der gelösten Substanz und dieser bestimmten chemischen Verbindungen, die, obgleich exothermisch, unbeständig sind, bestehen. Es können in derselben Lösung, je nach der Natur der Substanz, eine oder zugleich mehrere derartige Verbindungen enthalten sein."[2]

Die zahlreichen Ergebnisse seiner Arbeiten über die Dichtigkeit der Lösungen haben, wie MENDELEJEFF selbst sagt, „seine Überzeugung bestärkt, dafs, sich eine rein mechanische Vorstellung des Lösungsvorganges zu machen, nur eine erste und sehr ungenaue Annäherung an die thatsächlichen Verhältnisse darstellt." Es ist unumgänglich notwendig, auch die chemische Seite des Lösungsvorganges in Betracht zu ziehen.[3] Fast alle physikalischen und mechanischen Vorgänge ändern sich stufenweise und regelmäfsig mit Änderung der Bedingungen, unter welchen sie vor sich gehen, also mit Änderung der Temperatur, der Masse, der Entfernung etc. Ein ganz anderer Charakter kommt den chemischen Vorgängen zu. Hier sind es die plötzlichen Änderungen, das Sprunghafte der Erscheinungen, welche sie auszeichnen, Vorgänge, welche uns seit DALTON recht verständlich sind.[4] MENDELEJEFF bemerkt hier mit Bezug auf die Lösungen, dafs bei diesen die den chemischen Vorgängen eigenen

---

[1] *Jzsljedowanie wodnych rastworoff. St. Petersburg* (1887). — *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1886), 379. — *Journ. of chem. Soc.* (1887) 781. — *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 284. *Grundlagen der Chemie* (1892), 68—110.

[2] *Wodn. rastw.* 11.

[3] *Wodn. rastw.* 20.

[4] Ebenda 20, 229.

prünge und plötzlichen Änderungen nicht zu beobachten sind; ichtsdestoweniger müssen sie vorhanden sein, wie sich z. B. deut-:h aus dem Studium der Dichtigkeit der Lösungen von SO_3 ·giebt.

Die Anschauungen BERTHELOTS über die Natur der Lösungen sind ,was verschieden von denen MENDELEJEFFS. Es sei mir gestattet, nige Stellen aus seiner „Mécanique chimique" zu citieren, die mit ıfserordentlicher Klarheit seine Anschauung wiedergeben:

„Der normale Vorgang der Auflösung steht in gewisser Weise vischen einer einfachen physikalischen Mischung und einer wirklichen ıemischen Verbindung";[1] „... es darf angenommen werden, dafs ɜr Ausgangspunkt zur Bildung einer Lösung in dem Entstehen ɜwisser bestimmter Verbindungen zwischen Lösungsmittel und auf-ɜlöstem Körper beruht, solche wären beispielsweise die bestimmten :ydrate, die in der Lösung selbst vorhanden sind." „Man wird sich ıtürlich fragen, ob die bestimmten Hydrate (gebildet durch die erbindung des Wassers mit den Säuren, Basen, Salzen etc.) nicht in er Lösung selbst existieren und ob sich analoge Verbindungen nicht uch dann bilden, wenn es möglich ist, sie durch Krystallisation zu olieren." „Ich glaube in der That, dafs diese Anschauung die chtige ist, und dafs jede Lösung eine Mischung darstellt, die gebildet t von einem Teil des Lösungsmittels einerseits, andererseits von dem elösten Körper, der sich mit einem anderen Teil des Lösungsmittels ach dem Gesetze der konstanten Proportionen verbunden hat." — m weiteren Verfolg dieser Anschauung bemerkt BERTHELOT, dafs in ɜwissen Fällen (z. B. bei den starken Säuren) an der Bildung dieser erbindung die ganze Masse des Lösungsmittels teil nimmt. In anderen 'ällen (z. B. den Salzen der Alkalien) geht nur ein Teil in Ver-indung ein. Die Lösung bildet dann ein System, in welchem neben em Wasser der wasserfreie Körper und sein Hydrat bestehen. ndlich ist der Fall möglich, dafs „mehrere bestimmte Hydrate ɜsselben gelösten Körpers, die einen beständig, die anderen disso-iert, neben einander in der Lösung vorhanden sein können." In esem Falle „würde durch den verschiedenen Grad dieser Disso-ation der Hydrate, die natürlich mit der Temperatur wechselt. ɜr Löslichkeitskoeffizient für den gelösten Körper selbst bestimmt erden."

---

[1] *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* (Paris 1879). ;0 u. f.

Einen ganz ähnlichen Standpunkt nimmt SP. U. PICKERING ein — allerdings mit dem Unterschied, dafs er in seinen theoretischen Schlüssen viel weiter geht als BERTHELOT. Seine zahlreichen Untersuchungen über die wässerigen Lösungen der Schwefelsäure, des $CaCl_2$, etc., haben ihn zu dem Schlufs geführt, dafs die Existenz dieser (häufig hypothetischen) Hydrate in der Lösung in der That angenommen werden mufs.[1] Es zeigt nämlich die graphische Darstellung der verschiedenen Eigenschaften dieser Lösungen, die in Bezug zur Konzentration untersucht wurden, gewisse plötzliche Änderungen, „Knicke", die auf das Vorhandensein gewisser Hydrate zurückzuführen wären. Diese „Hydrattheorie" PICKERINGS ist der Gegenstand häufiger Angriffe gewesen. PICKERING verteidigt sie schon seit Jahren mit aufserordentlicher Zähigkeit, wenn auch mit nur geringem Erfolg.[2]

Allgemeine Betrachtungen über die Natur der Lösungen, die sich an das vorhergehende anknüpfen, wurden auch von STERRY HUNT,[3] von J. TRAUBE[4] und von vielen anderen Forschern ausgesprochen. Wir wollen jetzt noch bemerken, dafs alle diese Theorien einen gemeinsamen Charakter haben: Alle betrachten das Studium der Lösungserscheinungen als zum Gebiet der Chemie gehörig, und trotz der Verschiedenheiten, trotz der zahlreichen Widersprüche in den Einzelheiten finden wir bei all diesen Forschern einen gemeinsamen Ausgangspunkt, nämlich dieselbe Anschauung über die Ursache des Lösungsvorganges: sie nehmen alle an, dafs hier chemische Verwandtschaftsbeziehungen ins Spiel treten. Unstreitig gehören alle diese Forscher einer Schule an, es ist die Schule von BERTHOLLET.[5]

Ganz anderer Art ist die Erklärung, welche DOSSIOS[6] im Jahre 1867 für den Lösungsvorgang gegeben hat. Seine Theorie ist wesentlich eine physikalische. Sie fafst die Lösungserscheinungen als rein mechanischen Vorgang auf, bei dem die chemische Natur des Lösungsmittels und der gelösten Substanz nicht in Anspruch genommen wird. Er baut seine Theorie auf den Anschauungen auf, die CLAUSIUS über die verschiedenen Aggregatzustände der Materie ent-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* S, 378.
[2] Vergl. *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 237.
[3] *Chem. Centrbl.* (1888), 1455.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 3582.
[5] Vergl. *Diese Zeitschr.* **6**, 393, Anm. 3.
[6] *Jahresberichte* für 1867, 92.

ickelte, ebenso wie die Erklärung, welche er für den Vorgang der Verdampfung gegeben hat. Hiernach werden die Flüssigkeiten aus nter sich gleichen Molekülen gebildet, deren lebendige Kraft die .nziehung der Nachbarmoleküle übersteigen kann, ohne jedoch dernigen gleich zu kommen, welche die ganze Masse der Moleküle usammen hält. Ebenso können solche anziehenden Kräfte nun zur Virkung gelangen zwischen ungleichen Molekülen — in diesem Falle aben wir dann eine Lösung. In diesem System werden die Moleüle der gelösten Substanz gewisse Eigenschaften der Moleküle der 'lüssigkeit übernehmen, sie werden sich wie diese bewegen und ihre elativen Stellungen langsam verändern (Diffusion). Stellen wir uns wei sich berührende Flüssigkeitsschichten vor: Die Moleküle A der inen Flüssigkeit werden in die der anderen eintreten, jedesmal, renn die lebendige Kraft eines Moleküles A, zusammen mit der, relche die Anziehung der Moleküle B auf das Molekül A ergiebt, .ie Anziehungskraft der Moleküle A unter sich und der Moleküle B ınter sich übersteigt. Es wird dann schliefslich ein Zustand ereicht sein, wo die Zahl der in B eintretenden Moleküle A derjenigen ler austretenden Moleküle gleich sein wird. In diesem Augenblick st die Flüssigkeit B von A gesättigt. Derselbe Zustand wird auch ür die Moleküle B und die Flüssigkeit A eintreten. Die Folge ist lann schliefslich eine gegenseitige Sättigung der beiden Flüssigkeiten. Endlich werden die Flüssigkeiten mischbar sein, wenn die Anziehung ler ungleichen Moleküle die der gleichen übersteigen kann.

Dieselben Anschauungen lassen sich nun auf den Lösungsvorgang fester Körper übertragen, wenngleich in diesem Fall von einer Mischbarkeit — wie es Dossios nachgewiesen hat — nicht mehr gesprochen werden kann. Es giebt hier jedoch einen Sättigungspunkt ınd diese Löslichkeit wird im allgemeinen durch Temperatursteigerung vergröfsert werden, da ja die Wärme der Molekularanziehung entgegen wirkt.

Endlich bei Lösung von Gasen in Flüssigkeiten hat man auf len äufseren Druck Rücksicht zu nehmen. Dossios zieht hier eine nteressante Parallele zwischen der Verdampfung einer Flüssigkeit n einem geschlossenen Raum und der Lösung eines Gases in einem bestimmten Volum einer Flüssigkeit, ein Vergleich, der zu dem Schlusse führt, dafs die Absorption eines Gases proportional dem Druck ist. (Gesetz von Henry-Dalton).

Diese Theorie ist überraschend durch ihre Einfachheit — allein, o wünschenswert es uns auch scheinen mag, alle Erscheinungen auf

möglichst einfache Gesetze zurückzuführen, auf Grund der Thatsachen und beobachteten Vorgänge läfst sich dies nur zu oft nicht durchführen.

Die Auffassung der Lösungen scheint mir bei den Vertretern der modernen Schule derselben Art zu sein, wie diejenige von Dossios. Ausgehend von der Erscheinung des osmotischen Druckes stellen sie sich die gelösten Körper als in einem Zustande vollständiger Unabhängigkeit vor, demjenigen vergleichbar, in welchem sie sein würden, wenn sie in demselben Raum, den das Lösungsmittel einnimmt, vergast worden wären. Es führt hier zu weit, alle die Analogien, wenn auch kurz, zusammenzufassen, wie sie Van t' Hoff[1] zwischen dem Zustand der Substanz in verdünnten Lösungen und dem Gaszustand dargelegt hat. Indessen möchte ich zum Verständnis des folgenden (sowohl in dieser, wie auch in meinen weiteren Abhandlungen) einiges über die Folgerungen sagen, die W. Nernst[2] aus den Van t' Hoffschen Arbeiten abgeleitet hat.

Seine Theorie der Lösungen kann in seinen Hauptrissen als eine Erweiterung der Dossiosschen Theorie betrachtet werden, — von welcher sie sich allerdings dadurch unterscheidet, dass sie sich nur auf Thatsachen stützt und zu Schlussfolgerungen führt, die gleicher Weise durch experimentelle Beobachtung geprüft worden sind.

Nach der Van t' Hoffschen Theorie gelangen die Moleküle einer Substanz zur Lösung unter einem bestimmten Druck, und dieser Druck ist gleich demjenigen, welchen sie ausüben würden, wenn sie sich in demselben Raum im Gaszustand befänden. Man mufs also annehmen, dafs eine gewisse Kraft die Moleküle bewegt und sie in das Lösungsmittel hineintreibt. Gerade wie nun die Verdampfung einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum begrenzt erscheint durch eine bestimmte „Dampftension“, so wird auch die Diffusion einer Substanz in ihr Lösungsmittel ein Ende erreicht haben, sobald diese Expansivkraft durch einen gleich grofsen osmotischen Druck der gelösten Moleküle im Gleichgewicht gehalten wird. W. Nernst nennt diesen osmotischen Druck der gesättigten Lösung: „Lösungstension“, um damit seine Analogie mit der Dampftension anzudeuten. Diese einfache Folgerung der Van t' Hoffschen Theorie hat nun W. Nernst in die Möglichkeit versetzt, die Analogien nachzuweisen, welche der Vorgang der Lösung in seinen Ge-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 481. — *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 6.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 4, 150, 372; 8, 110.

setzen mit denen der Verdampfung (und Dissoziation) flüssiger und fester Körper gemein hat.

So schön und tiefsinnig diese Theorie nun auch erdacht ist, so scheint sie mir doch unvollständig zu sein. Meiner Ansicht nach erklärt sie nur einen gewissen Teil der Thatsachen, während sie uns ganz in Unkenntnis läfst über die chemische Seite des Lösungsvorganges, welche wohl auch in Betracht gezogen werden muss.

Um die Natur der Lösung zu verstehen, um alle ihre Eigenschaften und die den Vorgang der Lösung begleitenden Erscheinungen genau kennen zu lernen, thun wir am besten, uns von beiden im vorhergehenden besprochenen Theorien leiten zu lassen. Beide haben eine gewisse Berechtigung, denn der Lösungsvorgang dürfte ebensowenig ein rein physikalischer, als ein rein chemischer sein.

Experimenteller Teil.

Die Lösung des Jod in Schwefelkohlenstoff ist Gegenstand häufiger Forschungen gewesen, und zwar nach verschiedenen Richtungen. Zunächst in Bezug auf physikalische Eigenschaften, dann auch in Hinsicht auf chemische Verhältnisse. Trotzdem liegt in der Litteratur (soweit mir bekannt ist) nur eine Löslichkeitsbestimmung vor. Wir verdanken sie BERTHELOT und JUNGFLEISCH.[1] Die erhaltenen Zahlen sind: 10 ccm CS_2 lösen 1.85 g Jod bei 18°.[2]

Die erste Reihe meiner Versuche sind mit nicht vollständig reinem Material ausgeführt. Die Resultate dieser ersten Bestimmungen weichen etwas von denen einer zweiten Reihe ab, die alle mit demselben Material von zweifach sublimierten Jod ausgeführt sind, dessen Reinheit nichts zu wünschen übrig liefs. Es schien mir nicht erforderlich, absolut reines Jod, nach der STASschen Methode dargestellt, zu verwenden, da ich glaube, dass die wirklichen Werte nicht unumgänglich notwendig sind, um den genauen Gang der Erscheinung kennen zu lernen, wenn nur die Fehler gleichmässig sind und sich in derselben Richtung bewegen.

Der Schwefelkohlenstoff wurde sorgfältig gereinigt, je nach Bedürfnis, wie früher angegeben.[3] Die Jodlösungen wurden bei einer Temperatur, die höher war als diejenige, welche der Versuch erforderte, gesättigt, und langsam unter beständigem Rühren ab-

[1] *Ann. Chim. Phys.* 4, 26.

[2] OSTWALD (*Lehrbuch* 1, 811), welcher die Arbeit dieser Chemiker citiert, giebt 15° an.

[3] *Diese Zeitschr.* 6, 257.

gekühlt. Schliefslich suchte man die gewünschte Temperatur möglichst lange zu erhalten, und die gesättigten Lösungen wurden dann durch Glaswolle filtriert. War ihre Temperatur unter der Zimmertemperatur, so bediente ich mich eines kleinen bedeckten Trichters von besonderer Form, der für die Benutzung der Glaswolle geeignet und mit einem langen Kapillarrohr (2 mm Durchmesser) versehen war; derselbe ermöglichte ein kräftiges Absaugen. Besassen die Lösungen dagegen eine höhere Temperatur als die gewöhnliche, so behandelte ich sie in einem kleinen Tropftrichter mit durchbohrtem Stopfen, an welche Durchbohrung ein Rohr angeschmolzen war; in der Durchbohrung des Stopfens selbst befand sich ein Bausch aus Glaswolle, der als Filter diente. Das ganze Gefäss wurde auf die gewünschte Temperatur erwärmt und mit dem Wägefläschchen erst im Augenblick der Operation selbst zusammengebracht. Diese besteht in einem kurzen Handgriff: Das kleine Fläschschen mit langem Hals und eingeschliffenen Stopfen wird, bevor es die Lösung aufnimmt, unter 45° geneigt und fest gehalten; man nimmt das Kölbchen aus dem Bade, bringt die Röhre in den Hals des Fläschchens, giefst den Inhalt schnell hinüber und verschliefst das Fläschchen im selben Augenblick durch den eingeschliffenen Stopfen.

Die Menge des im Schwefelkohlenstoff gelösten Jod wurde dann auf möglichst einfachste Weise ermittelt: Durch Schütteln mit Quecksilber und Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs. Die kleinen Kolben von 50 und 100 ccm mit gewogenen Mengen Quecksilber wurden nach Einfüllung der gesättigten Lösungen wieder gewogen. Dann wurde durch Rotations- und Schüttelbewegung alles Jod durch das Quecksilber gefällt. Diese Operation erfordert Vorsicht, besonders bei den konzentrierten Lösungen, da bei diesen leicht die Flüssigkeit durch die entstehende Reaktionswärme zum Sieden kommt, was natürlich vermieden werden mufs. Eine andere Schwierigkeit bietet sich beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs. Am geeignetsten schien mir die Methode durch Verdampfung im luftleeren Raum. Die Kolben wurden in geneigter Lage unter der Glocke befestigt und dann die Luft langsam verdünnt, um ein Verspritzen zu vermeiden, denn die Verdampfung geht erst regelmässig und langsam vor sich, wenn die Flüssigkeit ganz erkaltet ist. Endlich wechselt man die Luft in der Glocke mehrere Male, bis das gebildete Quecksilberjodür zu Staub zerfallen ist und wägt dann. Nach $^1/_2$- bis 1stündigem Verweilen im luftleeren Exsiccator wird wieder gewogen und dies eventuell wiederholt bis zur Gewichtskonstanz.

Diese ganze Operation nimmt etwas Zeit in Anspruch, aber sie hat den grofsen Vorzug, einfach und präzis zu sein.

Meine Untersuchungen sind nicht oberhalb des Siedepunkts des Schwefelkohlenstoffs fortgesetzt worden, aber ich habe versucht, den Lösungsvorgang des Jod bis zu den niedrigsten Temperaturen, die möglich waren, zu verfolgen. In der That glaubte ich einen Punkt erreichen zu können, bei welchem das Jod in dem genügend abgekühlten Lösungsmittel völlig unlöslich sein würde.

Ich glaubte zuerst die Kälte benutzen zu können, welche durch die schnelle Verdampfung von Äther, Schwefelkohlenstoff etc. hervorgerufen wird, um Bäder mit konstanter Temperatur zu erhalten. Die drei Versuche, welche ich mit im leeren Raum siedenden Äther ausführte, haben mir indes folgende sehr schlechte Resultate ergeben:

-13° : 4.983 g J	in	100 g	gesättigter	Lösung.	
-10° : 4.593 g J	„	„	„	„	„
-13° : 5.270 g J	„	„	„	„	„

Der hierbei angewandte Apparat bestand aus einer Woulfschen Flasche mit drei Ansätzen. Der mittlere schlofs ein kleines Gefäfs von nebenstehender Form ein, welcher bis auf den Grund der Flasche tauchte und die Jodlösung enthielt. Der zweite Ansatz enthielt eine Capillarröhre, welche der Luft Zugang bot, und eine Röhre, die mit der Luftpumpe in Verbindung stand. Der dritte Tubus endlich diente für ein zweites Thermometer. Alle anderen Versuche wurden mit Hilfe von Kältemischungen ausgeführt. Für die sehr starken Kältegrade bediente ich mich der festen Kohlensäure und einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther. Es ist zu bemerken, dafs beim Eintauchen eines 2—3 cm weiten dickwandigen Rohres in feste Kohlensäure die Temperatur des Schwefelkohlenstoffes langsam sinkt, und sich dann kontsant erhält während einer halben Stunde, sogar oft 45 Minuten lang. Für die Temperaturen von ungefähr -22° habe ich Kältemischungen von NaCl und $CaCl_2$ mit



Fig. 1.

zerstofsenem Eis angewandt. Man mufs dabei darauf achten, dafs das Wasser guten Abflufs hat und dafs mit recht grofsen Mengen gearbeitet wird. Für die Temperaturen von -18^{0} bis 0^{0} kann man mit grofsem Vorteile die Kältemischung von Schwefelsäure und zerstofsenem Eis benutzen, nur mufs auch hier ein sehr grofses Bad verwendet werden, um lang genug eine konstante Temperatur zu haben.

Die Ablesung der sehr niedrigen Temperaturen wurde mit Hilfe eines recht guten Thermometers ausgeführt, welches uns durch Herrn Raoult Pictet übermittelt wurde.

Versuchsergebnisse.

Es wurden im ganzen 52 Bestimmungen ausgeführt, von denen die vorher erwähnten beiseite zu lassen sind. Eine erste Reihe von Versuchen, die mehr zum Zwecke der Orientierung ausgeführt wurden, ergab folgende Zahlen:

	Temperatur	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	
		g	g	
100 g gesättigter Lösung enthalten bei	$30\frac{1}{4}^{0}$	19.360	19.421	Jod
	27^{0}	17.752	—	„
	$19\frac{1}{2}^{0}$	14.408	14.444	„
	$17\frac{1}{2}^{0}$	13.634	—	„
	$13\frac{1}{4}^{0}$	12.037	12.080	„
	8^{0}	10.345	10.320	„ [1]
	-1^{0}	8.016	—	„
	$-1\frac{1}{2}^{0}$	7.880	—	„
	$-5\frac{1}{2}^{0}$	6.824	6.739	„
	$-10\frac{1}{4}^{0}$	5.6	—	„

Diese Resultate ergaben uns ein Kurvenbild, welches zeigt, dafs die Löslichkeitskurve des Jod in Schwefelkohlenstoff eine gerade Linie darstellt, die an gewissen Stellen Beugungen zeigt. Dieses bemerkenswerte Ergebnis war unerwartet und schien darauf hinzuweisen, dafs dieser Lösungsvorgang nicht so einfach war, wie vorausgesetzt wurde.

Die nachstehende Zeichnung stellt uns einen dieser Beugungspunkte in genügend grofsem Mafsstabe vor, und man mufs bemerken, dafs dieser Knick nicht plötzlich ist. Die beiden geradlinigen Äste sind vielmehr durch ein kleines gebogenes Kurvenstück verbunden, eine Erscheinung, die sich ebenso bei den anderen beobachteten

[1] Die Dichte der bei 8^{0} gesättigten Lösung ist: 1.378.

Beugungen wiederholte. Die verlängerte gerade Linie schneidet die Temperaturaxe bei — 50°. Man konnte also glauben, daſs das Jod bei diesen niedrigen Temperaturen im Schwefelkohlenstoff unlöslich

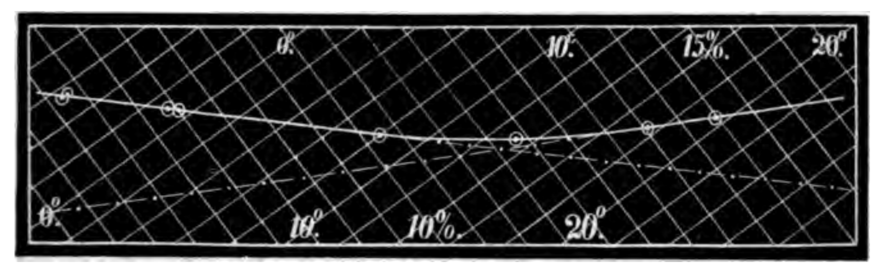


Fig. 2.

sein würde; zur Prüfung wurde ein Reagenzrohr mit Jodlösung in fester Kohlensäure abgekühlt, der Thermometer sank jedoch auf — 63°, dann auf — 96°, ohne daſs eine Entfärbung der Lösung eintrat. Hier möchte ich bemerken, daſs diese Lösung selbst bei — 96° vollständig violett bleibt. Ich kann also die Beobachtung,[1] daſs die violette Farbe der Jodlösungen bei sehr niedrigen Temperaturen in eine braune umschlägt, durchaus nicht bestätigen. Bei der Temperatur von — 96° wird die Intensität der Farbe allerdings schwächer, die Farbe ist mehr rosa und die Lösung in gewisser Weise durchsichtig. Aber dies liegt nur an dem verminderten Jodgehalt, und dieselbe Farbe zeigt eine genügend verdünnte Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur.

Im Anschluſs an die erste Versuchsreihe wurden noch folgende Bestimmungen ausgeführt:

Bei	– 63°	enthalten	100 g	gesättigter	Lösung	1.262 g	Jod.
„	– 92°	„	100 g	„	„	0.558 g	„

Die vorstehenden Werte zeigen den allgemeinen Gang der Lösungserscheinungen schon vollkommen deutlich. Im Verfolg dieser Beobachtungen wurde eine zweite Reihe von Bestimmungen unternommen, welche die ersten Resultate durchaus bestätigten.

Zunächst folgende vier Bestimmungen bei sehr niedrigen Temperaturen:

Bei	– 94°	enthalten	100 g	gesättigter	Lösung	0.378 g	Jod.
„	– 92½°	„	100 g	„	„	0.391 g	„
„	– 87°	„	100 g	„	„	0.440 g	„
„	– 80°	„	100 g	„	„	0.509 g	„

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 113.


Das Kurvenbild dieser Zahlen ist folgendes:

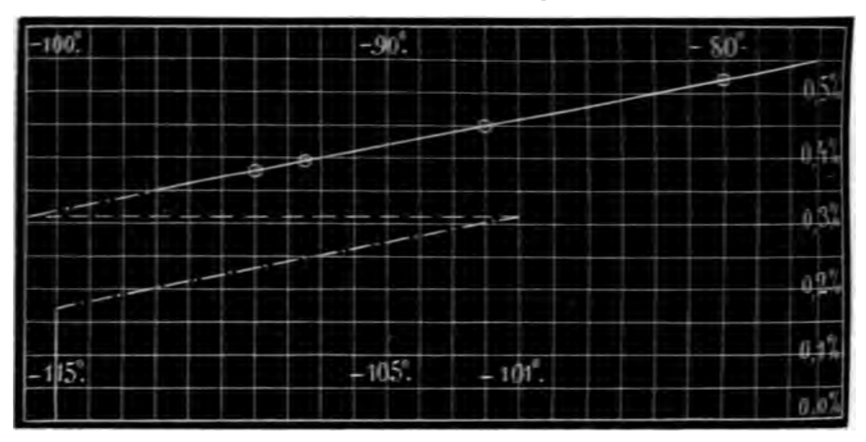


Fig. 3.

Die Kurve ist eine gerade Linie, welche verlängert die Temperaturaxe bei —132° schneidet. Nun wird aber der Schwefelkohlenstoff fest bei —115°.[1] Es ist also die Löslichkeit des Jod im Schwefelkohlenstoff beim Gefrierpunkt des letzteren, wenn auch schwach, so doch keineswegs völlig aufgehoben. Dies Ergebnis scheint mir im Widerspruch zu stehen mit den Schlüssen, welche Étard[2] aus seinen Untersuchungen abgeleitet hat.

Nach den vorstehenden Zahlen berechnen sich die Löslichkeitskoeffizienten für Lösungen mit dem Intervall von 5° wie folgt:

	Temperatur	Löslichkeit	
100 g gesättigter Lösung enthalten bei	–100°	0.32 g	Jod
	– 95°	0.37 g	"
	– 90°	0.41 g	"
	– 85°	0.46 g	"
	– 80°	0.51 g	"
	– 75°	0.55 g	"

und im Anschlufs hieran die nach den weiter unten folgenden Bestimmungen berechnete Tabelle:

[1] Wróblewski und Olszewski. Graham-Otto, *Anorg. Chem.* 4, 1553.
[2] *Compt. rend.* 115, 950.

Temperatur	Löslichkeit			Temperatur	Löslichkeit	
−25°	3.47 g	Jod	100 g gesättigter Lösung enthalten bei:	15°	12.35 g	Jod
−20°	4.14 g	„		20°	14.62 g	„
−15°	4.82 g	„		25°	16.92 g	„
−10°	5.52 g	„		30°	19.26 g	„
− 5°	6.58 g	„		36°	22.67 g	„
0°	7.89 g	„		40°	25.22 g	„
5°	9.21 g	„		42°	26.75 g	„
10°	10.51 g	„				

Es ist zu bemerken, dafs diese Werte, die der Étard'schen :hnungsweise entsprechen, von dem Prozentgehalt beträchtlich ichen, und zwar ist dieser Unterschied um so gröfser, je stärker :onzentration der Lösung ist. Nichtsdestoweniger ist es leicht, ler vorstehenden Tabelle die Werte zu berechnen, welche der nungsweise von Gay-Lussac entsprechen. Der Berechnung r Tabelle war die folgende Beobachtungsreihe zu Grunde t:

Temperatur	Löslichkeit			Temperatur	Löslichkeit	
−23°	3.970 g	Jod	100 g gesättigter Lösung enthalten bei:	0°	7.849 g	Jod
−22 3/4°	3.782 g	„		0°	7.844 g	„
−22°	3.992 g	„		0°	7.733 g	„
−22°	3.870 g	„		0°	7.742 g	„
−20 3/4°	4.053 g	„		2 3/4°	8.617 g	„
−20 1/4°	4.123 g	„		5 1/2°	9.492 g	„
−18 1/4°	4.502 g	„		7 1/2°	9.867 g	„
−16 1/2°	4.656 g	„		9 3/4°	10.543 g	„
−15°	4.825 g	„		12 1/2°	11.593 g	„
−15°	4.728 g	„		32°	20.104 g	„
−11°	5.342 g	„		36°	22.677 g	„
−10 1/2°	5.587 g	„		40°	25.221 g	„
− 7°	6.122 g	„		42°	26.754 g	„
− 5°	6.592 g	„				
− 3°	7.129 g					

Diese ausgedehnte Beobachtungsreihe ergiebt für die Zeichnu der Kurve eine ganze Anzahl von Punkten. Wir sehen sie i folgendem Liniensystem vereinigt:

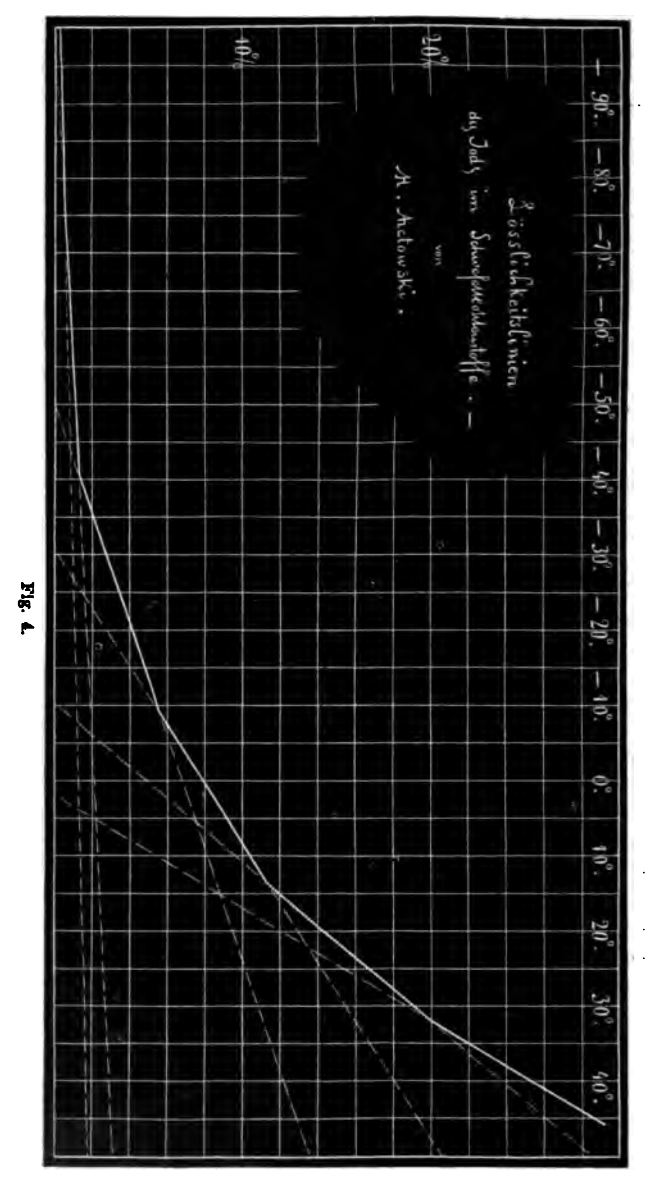


Fig. 4.

Es ist noch zu bemerken, dafs bei jedem Knick eine kurz gebogene Verbindungskurve beobachtet werden konnte.

Allgemeine Ergebnisse.

Da zwischen —25° und —75° nur eine Bestimmung gemacht rde, mufste dieser Teil der Kurve durch ein nicht experimentell riesenes Stück ergänzt werden. Die wahrscheinliche Lage desben ist in der Zeichnung angegeben. Die Löslichkeitskurve setzt h dann also aus 6 Ästen und zwar geraden Linien zusammen, lche durch kleine gebogene Kurven verbunden sind. Die konven Flächen derselben sind alle nach derselben Seite gelegen.

Diese symmetrische Figur sieht einer Hyperbel ähnlich.

Abgesehen von den geraden Stücken, zeigt uns der Charakter r Kurve, dafs der Vorgang der Auflösung des Jod sich an Intenät bei Temperaturunterschieden gerade so ändert, wie der rein ysikalische Vorgang seiner Verdampfung. Thatsächlich aber existert ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden Erıeinungen. Der Vergleich der Verdampfung mit dem Vorgang r Auflösung wird uns keine direkte Erklärung für den Verlauf ›ser Löslichkeitskurve geben können. Denn die Dampftension .chst regelmäfsig durch Steigerung der Temperatur — und können r ein gleiches bei den Auflösungstensionen des Jod in Schwefelhlenstoff erkennen? Sind die Löslichkeiten, welche ja indirekt ›se Tensionen ausdrücken, einfache Funktionen der Temperaturen? eht ihre Veränderung im einfachen Verhältnis zur Vermehrung oder ›rminderung der Wärme bei sonst gleichbleibenden Bedingungen?

Nach den vorstehenden Beobachtungen müssen wir diese Fragen tschieden verneinen.

Schon die Struktur dieser Linie, — der prozentualen Zusammentzung der Lösungen, — welche an verschiedenen Stellen gebrochen , zeigt uns, dafs der rein physikalische Vorgang ohne Zweifel von ıem Vorgang chemischen Charakters begleitet wird. Eine Verıigung der Moleküle der Substanz mit denen des Lösungsmittels zu vermuten.[1] — Das Studium der Löslichkeit der Haloidsalze

[1] Bei stark exothermischen chemischen Verbindungen kommt die Tempeur, bei welcher die Verbindung entsteht, nicht in Betracht. Sie ist ohne ıflufs auf die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung. Bei anderen gegen kennen wir mehrere bestimmte Verbindungen, die aus denselben Elenten gebildet werden, und ihre relative Beständigkeit gegenüber der Wärme eine verschiedene. Eine grofse Zahl bestimmter chemischer Verbindungen r sog. Molekularverbindungen) zeigen nun oft ganze Reihen von Stadien verıiedener Sättigung. Wir kennen endlich andere, welche auf der Grenze ischen wahrer Verbindung und einfacher chemischer Addition stehen,

des Quecksilbers, sowie des Jod in Schwefelkohlenstoff zeigt uns mit Sicherheit, dafs die rein physikalische Seite des Lösungsvorganges bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen chemischen Individuen zu thun hat. Denn dieser Vorgang verläuft nicht kontinuierlich, sondern weist an gewissen Stellen Unterbrechungen auf, welche sich nur auf eine Änderung in den Beziehungen zwischen Lösungsmittel und zu lösender Substanz zurückführen lassen.[1]

Schon der Umstand, dafs ein Körper sich gewissermafsen seine Lösungsmittel auswählt, zwingt uns dazu, beim Studium der Lösungserscheinungen die chemische Seite dieses Vorganges zu berücksichtigen. Um in den gelöfsten Zustand zu übergehen, ruft ein Körper mit Notwendigkeit das Auftreten gewisser auswählender Kräfte chemischer Natur hervor, — aber, einmal gelöst, gehorchen seine Moleküle gleich denjenigen des Lösungsmittels rein physikalischen Gesetzen, welche die zerstreuten Moleküle des flüssigen Zustandes beherrschen.

Die gröfsere oder geringere Analogie des Lösungsmittels und der in Lösung gehenden Substanz spielt jedenfalls im allgemeinen bei der Ursache eines Auflösungsvorganges eine hervorragende Rolle und es ist ganz natürlich anzunehmen, dafs in dem Falle, in welchem diese Analogie nicht vorhanden ist,[2] die Moleküle des

---

und deren Bestand wesentlich von der Temperatur und dem herrschenden Druck abhängig ist. Bei vielen Lösungen sind nun wahrscheinlich die anziehenden Kräfte, welche die Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz bedingen, derselben Art oder sogar noch schwächer, und der wahre Unterschied ist wohl nur der, dafs in diesem Fall der eine Komponent flüssig ist und die Verbindung desgleichen. Die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung ändert sich daher mit der Temperatur, aber doch nicht immer in einer Art und Weise, die eine direkte Funktion der Temperatursteigerung ist, wovon man sich leicht auf den zahlreichen Löslichkeitskurven überzeugen kann.

[1] Das Jod krystallisiert aus seiner gesättigten Lösung in verschiedenen Formen, die sich alle von derselben primären Form ableiten lassen, diese gehört zum orthorhombischen System. Ferner scheint diese Krystallausbildung unabhängig von der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet (-80° bis $+25^{\circ}$), zu sein. (Vergleiche mit dem Vorhergehendem Ostwalds *Allg. Chem.* 1060).

[2] Das Brom ist unlöslich in Wasser, gerade wie das Wasser unlöslich im Brom ist, aber sein Hydrat ist löslich, es wird also der Auflösung des Brom die Bildung seines Hydrates vorangehen (Alexejeff, *Wied. Ann.* **28**, 318). Ebenso ist das Kupfersulfat wahrscheinlich unlöslich in Wasser, aber seine Hydrate sind löslich, indessen zersetzen sich diese Hydrate oberhalb bestimmter Temperaturen und sogar in Gegenwart des Wassers und auch in Lösung selbst; der

Körpers, bevor sie in Auflösung gehen, sich an ein oder mehrere Moleküle des Lösungsmittels binden müssen; — denn hierdurch gewinnen sie an Ähnlichkeit nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch die Konstitution selbst und die molekulare Form dieser Molekülassotiationen ist ja ein Analogon der flüssigen Molekülkomplexe des Lösungsmittels.

Warum z. B. löst sich das Quecksilberjodid, welches doch ein gröfseres Molekulargewicht als das Chlorid hat, bei einer höheren Temperatur schmilzt und viel schwerer flüchtig ist wie dieses, warum löst es sich unter sonst gleichen Umständen soviel leichter im Schwefelkohlenstoff als das Quecksilberchlorid. Und warum widersetzt sich ein anderes Salz, z. B. das Chlorkalium, jedem Lösungsversuch in dieser Flüssigkeit? Warum ist hier derselbe Raum, der dem Quecksilberjodid offen steht, für das Chlorkalium verschlossen und undurchdringlich? Warum endlich steigen die Löslichkeiten dieses Salzes nicht regelmäfsig mit der Temperatur, warum im Gegenteil erleidet der Wert des Löslichkeitskoeffizienten bei bestimmten Temperaturen plötzliche Änderungen?

Es lassen sich alle diese Fragen eben nur mit der Annahme erklären, dafs der Raum, den der Schwefelkohlenstoff einnimmt, ein leerer Raum ist nur für die Moleküle dieses Körpers selbst, — welche zwischen ihren Analogen sich frei bewegen können; — und es wird wohl auch ein durchdringlicher Raum sein für einen jeden anderen Körper, dessen Moleküle im stande sind, sich mit denjenigen des Schwefelkohlenstoffes zu vereinigen, um Molekülkomplexe zu geben, welche den Molekülaggregaten dieser Flüssigkeit analog sind, ähnliche Eigenschaften und Bewegungen besitzen, und sich daher leicht in der Masse dieses Lösungsmittels verteilen können.

In dieser Weise erkläre ich mir, wie der rein physikalische Vorgang dieser Verteilung oder Diffusion erst erfolgen kann, nachdem ihm ein Vorgang wesentlich chemischer Natur vorangegangen ist.

Es scheint mir, dafs beide Phänomene sich gegenseitig nicht ausschliefsen, — sie sind sogar vereinbar und sie müssen in jedem Falle einer Auflösung zusammen stattfinden.

Von den Theorien der Lösungen, welche wir oben betrachtet haben, die chemische und physikalische Theorie, kann jede für sich, meiner Ansicht nach, keine genügende Erklärung für den Ver-

---

Löslichkeitskoeffizient nimmt daher oberhalb 105° ab und die Löslichkeitslinie neigt sich wieder zur Temperaturaxe. (Etard, *Compt. rend.* **104**, 1614.)

lauf der Löslichkeitskurve des Jod geben. Aber vereinigt, werden sie uns die beobachteten Thatsachen bei diesem besonderen, so einfach erscheinenden Lösungsfall, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, verständlich machen.

Ich möchte noch bemerken, daſs die Löslichkeitskurve des Schwefels in Schwefelkohlenstoff in ihrem Verlauf der des Jod wahrscheinlich ziemlich ähnlich ist. Man kann sich dessen leicht mit Hilfe der Cossaschen Löslichkeitsbestimmungen[1] versichern.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Professor W. Spring, welcher meinen Studien sein fortdauerndes Interesse zu teil werden läſst, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1] Grahm-Otto, *Anorg. Chem.* 1, 537.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 23. April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Über den Grad der Affinität einiger unlöslicher unorganischer Basen, von M. J. MIJERS. (*Rec. trav. chim.* 12, 315—329.)

Die benutzte Methode beruht auf der Einwirkung von Ag_2O auf die wässerigen Salzlösungen bei 100° und der analytischen Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Salzes durch das Ag_2O. Die so ermittelte Affinität der einzelnen Basen stimmt jedoch mit der aus der elektrolytischen Dissoziation abgeleiteten keineswegs überein. *Hofmann.*

Über die Affinitätsgröfsen der Basen, von G. BREDIG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 289—326.)

Über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen, von SVANTE ARRHENIUS (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 407—411.)

Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit, von G. BREDIG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 191—288.)

Wir heben aus dieser Arbeit vornehmlich die vom anorganisch-chemischen Standpunkte aus wichtigen Ergebnisse hervor, nämlich: Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Namhafte Unterschiede sind nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern annähernd gleich schnell. Für zusammengesetzte Ionen ist die Wanderungsgeschwindigkeit eine deutlich additive Eigenschaft, denn: Isomere Ionen wandern meist gleich schnell. Gleiche Änderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit in demselben Sinne bei verschiedenen Ionen hervor. Doch treten häufig recht erhebliche konstitutive Einflüsse hinzu, denn metamere Ionen wandern sehr oft nicht gleich schnell. Letztere Verhältnisse beziehen sich naturgemäfs bis jetzt nur auf organische Verbindungen.

Hofmann.

Über gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid, von R. LÖWENHERZ. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 459—491).

Über das Gesetz der Löslichkeit normaler Körper, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 118, 638—641.)

Über die gegenseitige Löslichkeit von Salzen, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 118, 709—713.)

Löslichkeit des sauren Kaliumtartarats bei Gegenwart anderer Salze, von A. A. NOYES und A. A. CLEMENT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 412—416.)

Die Wasserstoffionabspaltung bei dem sauren Kaliumtartarat, von A. A. NOYES. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 417—418.)

Über die Dissoziation von Kaliumtrijodid in wässeriger Lösung, von A. A. JAKOVKIN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 539—542.)

Über die Bestimmung kleiner Dissoziationsspannungen speziell krystallwasserhaltiger Salze, von C. E. LINEBARGER. (*Zeitschr. physik. Chem.* **13**, 500—508.)

Über die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck, von SVANTE ARRHENIUS. (*Pogg. Ann.* **51**, 492—499.)

In einer früheren Abhandlung (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 90—92) hat Verfasser gezeigt, daſs die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck von wässerigen Lösungen innerhalb sehr weiter Grenzen nahezu erfüllt ist. Zu einem anderen Resultate ist DIETERICI (*Wied. Ann.* **50**, 76) gekommen. Auf demselben theoretischen Wege wie DIETERICI gelangt nun Verfasser unter Benutzung eines zuverlässigeren Beobachtungsmateriales zur Bestätigung der eingangs erwähnten Beziehung. *Hofmann.*

Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen, von E. H. LOOMIS. (*Wied. Ann.* **51**, 500—523.) Verbesserung des BECKMANNschen Apparates.

Bemerkung zu der obigen Abhandlung von Herrn LOOMIS, von F. KOHLRAUSCH. (*Wied. Ann.* **51**, 524—528.)

Prüfung einiger neuer Gefrierpunktsbestimmungen, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 293—312.)

Diskussion der zahlreichen Bestimmungen von PICKERING, LOOMIS, RAOULT und IONES, und Fortsetzung der Polemik gegen letzteren. *Moraht.*

Kryoskopische Untersuchung des Hydrates $H_2SO_4 . H_2O$, von R. LESPIEAU. (*Bull. soc. chim.* [1894] [3] **11**, 71—76.)

Verfasser will die Verwendbarkeit der Schwefelsäure $H_2SO_4 . H_2O$ als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen feststellen und zu dem Zwecke ermitteln, ob bei Zusatz der gelösten Körper das Schwefelsäurehydrat sich als chemische Verbindung verhält, oder ob, wie bei Molekularverbindungen, eine Dissoziation eintritt und dadurch die molekulare Gefrierpunktserniedrigung variiert. Versuche mit Eisessig, Brenzweinsäure und Harnsäure ergaben für das Schwefelsäurehydrat eine molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 48°. Diese empirisch gefundene Zahl stimmt mit der theoretisch berechneten Konstanten gut überein wenn man die von BERTHELOT angegebene latente Schmelzwärme des Schwefelsäurehydrates=31.7 (*Mec. Chim.* 423) als richtig annimmt, die eine Gefrierpunktserniedrigung von 49.5° ergiebt, während die von PICKERING (*Proceed.* 1891) gefundene Zahl 39.9° zu einer Konstanten 39.3 führen würde. *Rosenheim.*

Über die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure, von H. C. JONES. (*Zeitschr. physik. Chem.* **13**, 419—436.)

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche Wasser und Schwefelsäure an reiner Essigsäure hervorbringen, spricht für die Existenz der beiden Hydrate $H_2SO_4 . H_2O$ und $H_2SO_4 . 2H_2O$. Ersteres ist in der Essigsäurelösung anzunehmen, wenn zu 26.335 g CH_3CO_2H und 0.758 g H_2O die dem Wasser äquivalente Menge Schwefelsäure trifft. Wird nur $^1/_{10}$ der obigen Schwefelsäuremenge verwandt, so kommt das zweite Hydrat zu stande. Aber selbst bei 37 Äquivalent H_2O auf 1 Äquivalent SO_4M_2 sprechen die Versuche noch nicht für die Bildung wasserreicherer Hydrate. In sehr verdünnten Lösungen in Essigsäure sind die Schwefelsäurehydrate unbeständig. Die Existenz von Alkoholhydraten konnte in Essigsäurelösung nicht nachgewiesen werden. *Hofmann.*

Löslichkeitsisotherme von Quecksilber und Natriumchlorid in Essigäther, von C. E. Linebarger. (*Amer. Chem. Journ.* [1894] **16**, 114—120.)

Verfasser bestimmt sowohl die Löslichkeit der einzelnen Salze bei verschiedener Temperatur wie die der Salzgemische bei konstanter Temperatur. Die Versuche werden in Kurven eingetragen, in denen die Anzahl Moleküle $HgCl_2$, die in 100 Teilen des Äthers sich gelöst haben, als Abscissen, die entsprechenden Mengen NaCl als Ordinaten aufgetragen sind. Hierbei zeigt sich, dafs zwischen den Abscissen 12 und 16 je zwei Ordinaten vorhanden sind, dafs mithin bei dieser Konzentration für Quecksilber zwei verschieden gesättigte Lösungen auf Zusatz von Chlornatrium bestehen. *Rosenheim.*

Die Zusammensetzung wässeriger Salzlösungen nach den Brechungsexponenten, von P. Bary. (*Compt. rend.* **118**, 71—73.)

Beiträge zur Kenntnis der photochemischen Wirkung in Lösungen, von M. Roloff. (*Zeitschr. physik. Chem.* **13**, 327—365.)

Bemerkungen zu Herrn Paschens Abhandlung: „Über die Emission erhitzter Gase", von E. Pringsheim. (*Wied. Ann.* **51**, 441—447.)

Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn E. Pringsheim über das „Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase", von O. Bürg. (*Wied. Ann.* **52**, 205—206.)

Der Versuch Pringsheims (*Wied. Ann.* **45**, 428 und **49**, 347) erscheint dem Verfasser nicht ganz einwandfrei, indem der bei der Reduktion des Na_2CO_3 durch Wasserstoff gebildete Wasserdampf das bei der Unterbrechung der Reduktion eintretende augenblickliche Zurückgehen der Spektralreaktion des Na erklärbar macht. Man braucht demnach hieraus nicht zu schliefsen, dafs Natriumdampf bei den uns zu Gebote stehenden Flammentemperaturen an sich nicht leuchtend sei, sondern nur, dafs es während der chemischen Umsetzung das Spektrallicht emittiere. *Hofmann.*

Die Leuchtkraft von Gasen, von Arthur Smithells. (*Phil. Mag.* [5] **37**, 245 bis 259.)

Die Versuche sprachen eher gegen als für die Annahme, dafs Natriumsalze bei Einführung in die Flamme durch die Hitze unter Freiwerden von Metall dissoziieren; auf rein chemischem Wege ist die Reduktion zu Metall schwer erklärbar. Allerdings kann man sich einen derartigen Zerfall in Metall im Sinne der Arrheniusschen Hypothese der Ionendissoziation vorstellen; einen direkten oder indirekten Beweis, dafs das Natriumspektrum eine Wirkung von Ameton ist, giebt es jedoch nicht. *Moraht.*

Über ein Gesetz der Kerzenflammen, von P. Glan. (*Wied. Ann.* **51**, 584 bis 590.)

Die Leuchtkräfte der untersuchten Stearin-, Paraffin- und Wachskerzen verhielten sich wie die Volumina der hellleuchtenden Teile ihrer Flammen; oder gleich grofse Raumteile der Flamme verschiedener Kerzen strahlen gleich viel Licht aus. Der wahrscheinlichste Wert der Leuchtkraft eines Kubikcentimeters einer Kerzenflamme ergiebt sich zu 1.4352, ausgedrückt durch die mittlere Leuchtkraft einer Walratkerze von 0.7035 ccm Flammenvolumen. *Hofmann.*

Das Linienspektrum des Sauerstoffes, von M. Eisig. (*Wied. Ann.* **51**, 747 bis 760.)

Mit grofser Sorgfalt wurde das elementare Linienspektrum des Sauerstoff, welches beim Durchschlagen starker Funken durch das Gas unter Atmosphären-

druck entsteht, photographisch aufgenommen. Scharf wurden die Aufnahmen jedoch nur bis zur Wellenlänge 4710. Von da bis $\lambda = 2434$ liegen im ganzen 93 Linien, von wenigen ganz schwachen, neu hinzugekommenen abgesehen, übereinstimmend mit SCHUSTERS Messungen. (*Phil. Trans. R. S.* 1, 1879.)

Eine Wiederkehr gleicher Schwingungsdifferenzen in charakteristischen Gruppen, wie sie KAYSER und RUNGE für verschiedene Metallspektra nachgewiesen haben, liefs sich nicht wahrnehmen. Ein Vergleich mit dem Sonnenatlas von ROWLAND ergab, dafs im Sonnenspektrum das elementare Linienspektrum des Sauerstoffs fehlt. Da jedoch in einem Gemisch das Spektrum eines Gases gegen das der metallischen Dämpfe immer zurücktritt, andererseits nach SCHUSTER auf der Sonne nicht die Linien des elementaren, sondern des zusammengesetzten Linienspektrums des Sauerstoffs auftreten, so darf aus obigem noch nicht der Schlufs gezogen werden, dafs Sauerstoff auf der Sonne nicht vorkommt. *Hofmann.*

Beiträge zur Kenntnis der Linienspektra, von H. KAYSER und C. RUNGE. (*Wied. Ann.* **52**, 114—118.)

Verfasser bestätigen nach neuer Durchsicht ihrer photographischen Aufnahmen der Linienspektra von Mg, Sr, Zn, Cd die von RYDBERG (*Wied. Ann.* **50**, 625) in der Anordnung der Linien gefundenen Gesetzmäfsigkeiten. Bei Mg erscheint ihnen jedoch der Unterschied der Intensität von $\lambda = 4352$ und 4167 zu grofs, als dafs sie zu aufeinanderfolgenden Gliedern einer Serie gemacht werden könnten. Im Zinkspektrum konnten sie die dritte Linie bei $\lambda = 2801$ nicht wahrnehmen. *Hofmann.*

Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren, von J. R. RYDBERG. (*Wied. Ann.* **52**, 119—131.)

Der Vergleich zwischen den Spektren von Calcium und Strontium spricht dafür, dafs ein einziges System von Schwingungen existiert und auch für die Möglichkeit, alle Linien eines Spektrums in eine einzige Formel zusammenfassen zu können. Verfasser hält es für sehr wahrscheinlich, dafs es bei jedem Grundstoffe nur ein einziges Spektrum giebt, während die Intensitäten der Serien und der speziellen Linien mit der Temperatur und der Dichte des glühenden Gases in ähnlicher Weise wie die Obertöne eines Klanges wechseln. *Hofmann.*

Über das Atomrefraktionsvermögen einiger Elemente, von A. GHIRA. (*Atti R. Acc. Lincei* 1894, **3**, 297.)

Verfasser veröffentlicht einstweilen seine Untersuchungen über das Refraktionsvermögen des Quecksilbers, und fand gleich GLADSTONE (*Phil. Transact.* [1870], **16**, 1) sehr verschiedene Werte, je nach den Verbindungen ($Hg(CH_3)_2$, $Hg(C_2H_5)_2$, $Hg(C_6H_5)_2$, $HgNO_3$), die er zur Untersuchung benutzte, ohne dafs sich gesetzmäfsige Beziehungen in diesen Abweichungen hätten finden lassen. GLADSTONE stellte als mittleren Wert für das Atomrefraktionsvermögen des Quecksilbers 20.2 auf, GHIRA fand im Mittel 20.72. *Sertorius.*

Über das Atomrefraktionsvermögen einiger Kohlenstoffverbindungen, von R. NASINI und F. ANDERLINI. (*Atti R. Acc. Lincei* [1894], **3**, 49.)

Dynamische Theorie des Elektrizität- und Lichtmediums, von JOSEPH LARMOR. (*Proc. Roy. Soc.* **54**, 438—461.)

Studien zur VOLTAschen Kette, von H. M. GOODWIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 577—656.)

Von hervorragendem anorganischen Interesse ist der im dritten Teile der Abhandlung angegebene Weg zur Bestimmung der Löslichkeit sehr schwer löslicher

Verbindungen, z. B. von AgCl, AgBr, AgJ, TlBr. Hierbei mufs aber stets das dem untersuchten Salze zu Grunde liegende Metall als Elektrode verwandt werden, wie beispielsweise in der Kette: Ag | $xAgNO_3$ | AgCl in xKCl | Ag. Die Berechnung geschieht nach der Formel s(Löslichkeit) = $\frac{p_1}{\sqrt{\varphi}}$, wo $\varphi = e^{\frac{E}{c}}$ und p_1 die Konzentration der Silberionen in der Silbernitratlösung, E die elektromotorische Kraft dieser Kette sind, C als Konstante aber für 25° den Wert 0.0256 hat. Für die Fälle von Löslichkeit, welche von 0.001 normal bis 1×10^{-5} normal liegen, giebt Verfasser der Löslichkeitsbestimmung nach der Leitfähigkeitsmethode (Kohlrausch und Rose, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 324 und Holleman, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 125) den Vorzug; für noch schwerer lösliche Salze jedoch ist die neue elektromotorische Methode allein anwendbar. *Hofmann.*

Studium über die Polarisation auf einem dünnen Metallblättchen im Voltameter, Teil II, von John Daniel. (*Phil. Mag.* [5] **37**, 288—300.)

Über die Bildung schwimmender Metallblätter durch Elektrolyse, von F. Mylius und O. Fromm. (*Wied. Ann.* [1894], **51**, 593—621.)

Viele Metalle, wie Zn, Fe, Co, Cd, Cu, Ag, Sb können sich bei der elektrolytischen Abscheidung an der Oberfläche ihrer Salzlösungen in schwimmenden zusammenhängenden Blättern ausbreiten. Hierzu ist erforderlich das Vorhandensein einer mit Wasser nicht mischbaren Verunreinigung, wie Terpentinöl, Benzol, Petroläther etc. und die Gegenwart chemisch wirkender Stoffe, wie Sauerstoff, Schwefel oder Halogene. Setzt man Chloroform zu einer Zinksulfatlösung, so scheidet sich das Zink unterhalb der Lösung auf der Schicht zwischen Chloroform und Salzlösung ab. Schwebende Tropfen aus Chloroform und Benzol werden an ihrer Oberfläche hülsenartig überzogen. Häufig beobachtet man an den schwimmenden Blättern während des Stromdurchganges eine Spannung, welche bei Stromunterbrechung aufhört und anscheinend von der Potentialdifferenz abhängig ist wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei seiner Polarisation. Aufser obengenannten Metallen können sich auch stromleitende Oxyde und Sulfide an der Grenzfläche ausbreiten, so z. B. die niedrigen Oxydationsstufen des Silbers und des Cadmiums, das Bleisuperoxyd, das Kupfersulfür. *Hofmann.*

Über Kupferelektrolyse im Vakuum, von William Gannon. (*Proc. Roy. Soc.* **55**, 66—83.)

Die Untersuchung ergiebt: 1. Bei zwei Kupfervoltametern, welche frisch bereitete neutrale Kupfersulfatlösung enthalten, von denen die eine sich unter vermindertem Druck befindet, ist der Kupferniederschlag im teilweisen Vakuum (bei gleichem Strom, Dichte und Wärmegrad) gröfser als bei Atmosphärendruck; indes ist der relative Unterschied nicht konstant. 2. Bei Zusatz von etwas freier H_2SO_4 zur Lösung unter Luftdruck ist der prozentische Unterschied konstanter und höher als bei 1. 3. Säurezusatz zu beiden Voltametern macht die prozentische Differenz innerhalb der Versuchsfehler konstant. *Moraht.*

Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht, von W. Nernst. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 531—536.)

Primäre oder sekundäre elektrolytische Wasserzersetzung? von M. Le Blanc. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 163—173.)

Über reines Wasser, von F. Kohlrausch und Ad. Heydweiller. (*Math. naturw. Mitteil. aus den Sitzungsber. d. kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin* [1894], 97—110.)

Kohlrausch hat schon früher das reinste zu erhaltende Wasser untersucht (*Akad. Berichte* [1884], 961) und dafür eine Leitfähigkeit von $0,25 . 10^{-10}$ bei 18° (Quecksilber als Einheit genommen) gefunden. Die Untersuchung hatte damals mit den Schwierigkeiten zu kämpfen, dafs das Leitvermögen sich rasch änderte infolge von Verunreinigungen, welche das Wasser aus den Glaswänden oder Elektroden des Gefäfses, in welchem es im Vakuum destilliert wurde, aufnahm. Die bessere der damals gebrauchten Destilliervorrichtungen hat nun seitdem zehn Jahre lang mit Wasser gefüllt gestanden und ist in dieser Zeit so ausgelaugt, dafs Wasser in dem Gefäfs während eines Tages sein Leitvermögen um weniger als $0,01 . 10^{-10}$ änderte. Es gelang dem Verfasser nun bei Wiederholung der Versuche unter Anwendung zahlreicher neuer Vorsichtsmafsregeln ein Wasser zu erhalten, dessen Leitfähigkeit bei 18° $0.0404 . 10^{-10}$ betrug. Für die zahlreichen interessanten Beobachtungen und Ableitungen in dieser Arbeit, die von ausschliefslich physikalischem Interesse sind, mufs auf das Original verwiesen werden. *Rosenheim.*

Die Dissoziationswärme in der elektrochemischen Theorie, von H. Ebert. (*Wied.. Ann.* [1893], **50**; 255—260.)

Bekanntlich hat H. v. Helmholtz gezeigt, dafs wir uns jede Valenzstelle mit einem elektrischen Minimalquantum der „Valenzladung" behaftet denken müssen, so dafs die chemischen Affinitäten wesentlich bestimmt sind durch die elektrostatischen Wechselwirkungen dieser elementaren Ladungen, welche an den körperlichen Atomen der verschiedenen Arten haften. Die Gröfse des elektrischen Elementarquantums ergiebt sich nun zu $e = 1.29 . 10^{-10}$ $cm^{3/2} g^{1/2} sec^{-1}$. Die Arbeit, welche geleistet wird, wenn die Valenzladungen aus der Entfernung, die sie im Molekül im Mittel von einander haben, in solche Entfernung gebracht werden, dafs sie nicht mehr auf einander wirken, ist $a = Ze^2(1/_2 d)$ Ergs. Der Moleküledurchmesser d für Wasserstoff ergiebt sich zu $d = 10^{-8}$ cm. Z die Zahl der Moleküle für molekulare Gewichtsmenge ist für Gase $= 1.3 . 10^{24}$. Daraus folgt $a = 4.3 . 10^{12}$ Ergs. Nun ist die Dissoziationsarbeit für Wasserstoff aus direkten kalorimetrischen Messungen abgeleitet $= 1.1 . 10^{13}$ Ergs für Joddampf (nach Boltzmann aus dem Gang der Dissoziation mit der Temperatur berechnet) $= 1.2 . 10^{12}$ Ergs. Aus dieser Übereinstimmung hinsichtlich der Gröfsenordnung läfst sich nun schliefsen, dafs die gesamte zur Dissoziation des Wasserstoff- und Jodmoleküles nötige Arbeit zur Überwindung der rein elektrischen Anziehungskräfte der Valenzladungen verwendet wird, dafs also chemische Kräfte (im engeren Sinne) nur verschwindend klein sein können gegenüber den elektrischen Kräften. *Hofmann.*

Bestimmung des Einflusses des Drucks auf die spezifische Wärme, gemessen unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur, von P. de Heen. (*Bull. ac. belgique* 64 [3], 27, 232—240.)

Anhang zur Mitteilung: Das mechanische Wärmeäquivalent, von E. H. Griffiths. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 23—26.)

Die früher (*Diese Zeitschr.* 4, 386 R.) gefundene Zahl wird durch neuere Bestimmungen auf $J = 4.1982 \times 10^7$ berichtigt. *Moraht.*

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze, von M. Bodenstein. (*Zeitschr. physik. Chem.* **13**, 56—127.)

In einer ausführlichen Abhandlung berichtet Bodenstein über das Verhalten des Jodwasserstoffs in der Hitze, nachdem früher schon kurz über diesen Gegenstand in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2603 (vergl. *Diese Zeitschr.* **6**, 77 R.) Mitteilung gemacht war. Selbst bei 100° läfst sich bei genügend langer Dauer der Versuche (90 Tage) eine wenn auch geringe Zersetzung des Gases in J und H nachweisen. Dafs es sich bei dieser Zersetzung um eine inverse Reaktion handelt, wurde dadurch bewiesen, dafs bei der Temperatur des siedenden Schwefels und Quecksilbers je derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wurde, wenn HJ oder ein entsprechendes Gemenge von H und J erhitzt wurden. Die Gleichgewichtszustände sind ferner noch für 6 andere Temperaturen ermittelt worden. Die Geschwindigkeitskonstante C bei der Temperatur des siedenden Schwefels ergab sich bei der Zersetzung wie bei der Bildung (aus H+J) annähernd gleich, nämlich = 0.344, resp. 0.365. Die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der aus Zeitversuchen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ist bei Zugrundelegung der Gleichung $HJ \rightleftarrows H + J$ besser als bei Anwendung der molekularen Gleichung $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$. Jedoch steht die Zersetzung des Jodwasserstoffes mit den Gesetzen der Thermodynamik in Widerspruch, wie z. B. daraus erhellt, dafs die Zersetzung (in Bezug auf den Gleichgewichtszustand) mit steigendem Druck zunimmt, anstatt vom Druck unabhängig zu sein. Die Annahme einer Dissoziation der Jodmoleküle, die bei den Versuchstemperaturen (Maximum 518°) freilich noch sehr gering sein müfste, hebt zwar den eben genannten Widerspruch, würde jedoch für C′, die Konstante der Geschwindigkeit, bei den Zeitversuchen einen veränderlichen Wert erfordern, was den beobachteten Thatsachen widerspricht. Von hervorragendem Interesse ist nun das Folgende. Die Zersetzung des Jodwasserstoffs geht bei niedriger Temperatur unter Wärmeentwickelung vor sich, Thomsen giebt für die Wärmetönung der Verbindung von festem Jod mit Wasserstoff bei 18° — 6100 Cal. an. Verfasser aber fand, dafs die Zersetzung mit steigender Temperatur zunimmt, von 0.1601 bei 320° bis 0.2363 bei 518°. Das Gleichgewicht zweier Systeme aber verschiebt sich nach van't Hoff mit fallender Temperatur gegen dasjenige System hin, dessen Bildung unter Wärmeentwickelung vor sich geht. Es mufs daher bei den erwähnten Temperaturen die Bildungswärme des Jodwasserstoffs positiv sein. Zwischen diesen Temperaturen mit positiver und denen mit negativer Bildungswärme mufs nun eine existieren, bei welcher die Bildungswärme gleich 0 ist. Dieser Punkt mufs dadurch ausgezeichnet sein, dafs die Menge zersetzten Gases ein Minimum wird: denn oberhalb dieses Punktes nimmt die Zersetzung zu mit steigender, unterhalb desselben mit fallender Temperatur. Dieser Punkt liegt nun bei 320°.

Hofmann.

Das Gewicht eines Liters normaler Luft, von A. Leduc. (*Compt. rend.* **117**, 1072—1074.)

Da der Sauerstoffgehalt der Luft nicht vollkommen konstant ist, und das Gewicht eines Liters Luft Schwankungen bis zu 0.1 mg unterliegt, so läfst sich die Dichte eines Gases auf Luft bezogen nicht genauer bestimmen als auf $^1/_{10000}$. Es würde sich daher empfehlen die Gasdichten auf Stickstoff zu be-

ziehen. Derselbe ist leicht rein zu erhalten und gehört zu den am schwersten kondensierbaren Gasen. Wasserstoff ist wegen der großen Fehler, welche geringfügige Verunreinigungen mit Luft verursachen, ungeeignet, während diese Fehlerquelle beim Stickstoff, dessen Dichte der der Luft nahe liegt, ohne Bedeutung ist. *R. J. Meyer.*

Die Dichten gesättigter Dämpfe und ihre Beziehungen zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel, von F. M. Raoult. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 187—190.)

Früher (*Compt. rend.* 24. Febr. 1890) hat Verfasser gezeigt, daſs in der bekannten Formel für die Dampfdruckverminderung $K = \frac{f-f'}{f} \cdot \frac{100}{P} \cdot \frac{M_1}{M}$ die Gröſse K das Verhältnis $\frac{d'}{d}$ zwischen der wirklichen Dampfdichte d' und der theoretischen d unter gleichen Umständen darstellt. In vorliegender Abhandlung wird die Richtigkeit dieses Ausdrucks weiter begründet. *Hofmann.*

Über die Beziehungen zwischen der Zähigkeit (inneren Reibung) von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur, von T. E. Thorpe u. J. W. Rodger. (*Proc. Roy. Soc.* **55**, 148—159 u. *Chem. News* **69**, 123—125, 135—136.)

Über die kinetische Bedeutung der Dissipationsfunktion, von L. Natanson. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 437—444.)

Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen“, von F. W. Küster. 1. Mitteilung: Das Gleichgewicht zwischen Wasser, Kautschuk und Äther. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 445—458.)

Über graphochemisches Rechnen, Teil VII: **Über tote Räume im graphoprozentischen Felde, mit besonderer Berücksichtigung der Kalknatrongläser,** von E. Nickel. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 366—372.)

Schmelzbarkeit isomorpher Salzgemische, von H. Le Chatelier. (*Compt. rend.* **118**, 350—352.)

Als isomorph werden Salze betrachtet, welche, wie die Karbonate und die Sulfate von K und Na, die Chromate und Sulfate von K und die Chloride von K und Na in jedem Verhältnis gemischt zusammen krystallisieren. Solche Gemische wurden geschmolzen und beim Erkalten die Temperaturen bestimmt, bei denen die ersten Krystalle erschienen. Die Resultate werden in Kurven graphisch dargestellt. *R. J. Meyer.*

Schmelzbarkeit isomorpher Gemische einiger Doppelkarbonate, von H. Le Chatelier. (*Compt. rend.* **118**, 415—418.)

Die Karbonate von Kali und Natron geben mit den Karbonaten von Kalk, Baryt und Strontian beim Zusammenschmelzen gut krystallisierende Doppelsalze. Die Resultate der Schmelzpunktsbestimmungen derselben (s. voriges Referat) wurden durch Kurven dargestellt. Bei allen Gemischen, deren Isomorphismus sich feststellen lieſs, verlaufen diese Kurven absolut kontinuierlich ohne Knickung. *R. J. Meyer.*

Über die Schmelzbarkeit von Salzgemengen, von Le Chatelier. (*Compt. rend.* **118**, 800—803.)

Am Kalium-Lithiumkarbonat und borophosphorsaurem Natron wird gezeigt, daſs die Schmelzpunktskurve sich aus drei einzelnen Teilen, die je den einzelnen Komponenten und dem Doppelsalze zukommen, zusammensetzt, in gleicher Weise wie dieses bei der Krystallisation wässeriger Salze der Fall ist. *Friedheim.*

Die chemischen Klassifikationen und Symbole im Altertum und Mittelalter, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 1, 259—272.)

Die Chemie und das Problem der Materie, von J. WISLICENUS. (*Naturw. Rundschau* [1894], **9**, 185—189.)

Referat über die im Oktober 1893 von WISLICENUS gehaltene Rektoratsrede.
Rosenheim.

Anorganische Chemie.

System der Atomgewichte, von G. HINRICHS (*Compt. rend.* **117**, 1075—1078.)

Verf. hält die Wasserstoffeinheit als Grundlage der Atomgewichte für durchaus unbrauchbar, verwirft überhaupt jedes gasförmige Element als Einheit. Es sei eine derartige Grundlage ebenso ungeeignet, wie etwa die Normierung eines Meterstabes aus Gummi als Maſseinheit. Die einzige Substanz, welche den von HINRICHS gestellten Bedingungen entspricht, ist der Diamant, dessen Atomgewicht gleich 12 angenommen wird, wonach auf Grund der Bestimmungen von DUMAS O = 16 ist. *R. J. Meyer.*

Über die exakten Atomgewichte, ausgehend vom Silber als Normalsubstanz, von G. HINRICHS. (*Compt. rend.* **118**, 528—531.)

HINRICHS kritisiert in Fortsetzung seiner früheren Veröffentlichungen (*Diese Zeitschr.* **4**, 388—389, R. und **5**, 293) die Atomgewichtsbestimmungen der Elemente, die STAS und DUMAS vom Silber ausgehend berechnet haben. Nach seiner Grenzmethode ergeben sich die Werte Cl = 35.5, Br = 80, J = 127, S = 32.
Rosenheim.

Experimentelle Untersuchungen zur Feststellung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffs und Wasserstoffs, von J. THOMSEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 398—406.)

Aus dem Verhältnis der Molekulargewichte des Ammoniaks und des Chlorwasserstoffs: $\frac{NH_3}{HCl} = r$ ergiebt sich das Atomgewicht des Wasserstoffs zu $H = \frac{rCl - N}{3 - r}$. r wurde = 0.467433 gefunden. Setzt man nach STAS Cl = 35.457 und N = 14.044, so folgt H = 0.9989. Setzt man aber N = 14.0410, wie es von OSTWALD berechnet ist, so wird das Atomgewicht des Wasserstoffs genau gleich der Einheit. *Hofmann.*

Über den wahrscheinlichsten Wert der aus den von STAS durchgeführten Untersuchungen sich ableitenden Atomgewichte, von J. THOMSEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 726—735.)

Verhalten der beständigen Oxyde bei hohen Temperaturen, Teil II, von A. A. READ. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 313—315.)

Als beständig erwiesen sich CaO, SrO, BaO, MgO, ZnO, CdO, Al_2O_3, In_2O_3, Di_2O_3, CeO_2, ZrO_2, TiO_2, SnO_2 (sehr geringer Verlust), PbO, Bi_2O_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5 und WO_3. Sb_2O_5 liefert zunächst Sb_2O_4 und über 775° Sb_2O_3; V_2O_5 geht in der Hitze in Sesquioxyd über, welches sich beim Erkalten zu blauem Tetroxyd oxydiert. Fe_2O_3 liefert schliefslich völlig Fe_3O_4; Co_3O_4 wird zu Metall reduziert, welches sich beim Erkalten teilweise oxydiert; ähnlich, nur leichter, zersetzt sich Ni_2O_3. MoO_3 verflüchtigt sich unter teilweiser Reduktion, während UO_3 ein U_2O_5 liefert. *Moraht.*

Beständigkeit der Oxyde im Lichte des periodischen Systems, von G. H. BAILEY. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 315—320.)

Verf. zieht für die geraden Reihen die Schlüsse: 1. In den Vertikalreihen wächst die Beständigkeit der Oxyde mit dem Atomgewicht. Ausnahme Uran. 2. Horizontal sinkt in diesen Reihen die Beständigkeit der Oxyde von links nach rechts, d. h. mit dem Atomgewicht. Für die ungeraden Reihen ergiebt sich: 1. In den Vertikalreihen sinkt die Beständigkeit der Oxyde mit steigendem Atomgewicht. 2. Horizontal wächst in diesen Reihen die Beständigkeit von Gruppe 1—4 und sinkt von 4—7; Ausnahme Bleioxyd. In Bezug auf Peroxyde gelangt BAILEY zu den Schlüssen: 1. In den geraden vertikalen Reihen wächst die Verwandtschaft zum Sauerstoff mit dem Atomgewicht. 2. Horizontal sinkt in den geraden Reihen die Verwandtschaft zum Sauerstoff von links nach rechts. 3. Bei den ungeraden Reihen wächst vertikal die Neigung zur Peroxydbildung in geringerem Grade mit dem Atomgewicht des positiven Elementes, während 4. horizontal die Verwandtschaft zum Sauerstoff von links nach rechts noch schwächer zunimmt. *Moraht.*

Flüssige atmosphärische Luft, von J. DEWAR. (*Chem. News* **69**, 29—33, 39—40.)

Zur Untersuchung flüssiger Luft und flüssigen Sauerstoffs dienten Gefäſse, welche konzentrisch von anderen, möglichst evakuierten Gefäſsen umgeben waren. Durch Bedecken des inneren Gefäſses mit einer blanken Silberschicht wurde die Wärmezufuhr von auſsen noch mehr vermindert, worauf durch Messung des verdampfenden Sauerstoffs bei wechselnden Temperaturen die Wärmestrahlung als nahezu proportional dem Kubus der absoluten Temperatur gefunden wurde. Die zusammen mit Prof. J. A. FLEMING angestellte Untersuchung über das elektrische Leitungsvermögen von Metallen, Legierungen und Kohle bei niederen Temperaturen (bis —200°) ergab, daſs absolut reine Metalle beim absoluten Nullpunkt keinen Widerstand ausüben, während sich der Widerstand von Legierungen nur wenig ändert. Bei Kohle wächst die Leitfähigkeit mit der Temperatur; der Widerstand scheint bei der Temperatur des elektrischen Bogens gleich Null zu sein. Als Brechungsindex flüssiger Gase wurde gemeinsam mit Prof. LIVEING gefunden für Sauerstoff 1.2236, für Äthylen 1.3632 und für Stickoxydul 1.3305. Evakuiert man ein von einem Mantel umgebenes, mit flüssigem Sauerstoff gefülltes Gefäſs, so verflüssigt sich die im Mantel befindliche Luft und tropft zu Boden. Flüssige Luft siedet bei —190° C. und entwickelt zunächst reinen Stickstoff, der um 10° niedriger siedet als Sauerstoff, und zuletzt reinen Sauerstoff, wobei die Farbe von Blaſsblau zu Tiefblau übergeht. Bringt man ein Gefäſs mit flüssiger Luft in flüssigen Sauerstoff und evakuiert dasselbe, so erstarrt die Luft zu einem klaren durchsichtigen Eis. Stickstoff bildet eine weiſse Krystallmasse, während Sauerstoff sich nicht erstarren lieſs. Über reinem, trockenem, flüssigem Sauerstoff von —200° C. erlischt ein glimmender Holzspan; beim Eintauchen einer galvanischen Säule aus Kohle und Natrium hört der Strom fast momentan auf. Brennender Schwefel brennt weiter, scheint sich also auch bei gänzlichem Wasserausschluſs mit Sauerstoff verbinden zu können. Alkohol erstarrt auf flüssigem Sauerstoff sofort zu einem harten durchsichtigen Eis, welches sich, am Platindraht in die Bunsenflamme gebracht, nicht entzündet, sondern schmilzt und abfällt. *Moraht.*

ber das in der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen vorkommende Wasserstoffhyperoxyd, von ILOSVAY VON NAGY ILOSVA. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 920—925.)

Antwort auf die Abhandlung von EM. SCHÖNE (*Diese Zeitschr.* **6**, 196 R.): rf. hält es nicht für erwiesen, daſs Ozon und Wasserstoffhyperoxyd Bestandteile : Luft bilden. *Moraht.*

er die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes in der Atmosphäre, von A. BACH. (*Mon. scient.* [1894], [4] 8, 240—243.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* **6**, 333, Ref.

er die Bedingungen der Aufnahme und Bindung des Hydratwassers der anorganischen Salze, von B. KOSMANN. (*Berg- Hüttenm. Ztg.* [1893], **52**, 429—434, 461—464.)

Verf. weist auf die Verkehrtheit der bisherigen Unterscheidung zwischen ystallwasser und Konstitutionswasser hin und zeigt, daſs nur unter Berückıtigung der thermochemischen Gesetze und Gröſsen die Regeln erkannt rden könnten, nach welchen die Aufnahme und Bindung des Wassers erfolge. heres im Original. *Rosenheim.*

lekulargewichte, von W. RAMSAY. (*Chem. News* **69**, 51—54.)

Physikalisch-chemische Ableitung der Molekulargröſsen von Gasen, geten Salzen und Flüssigkeiten. RAMSAY fand für Alkohol von gewöhnlicher mperatur die Formel $(C_2H_6O)_3$, für Wasser nahe am Gefrierpunkt $(H_2O)_4$, Salpetersäure $(HNO_3)_2$ und für Schwefelsäure zwischen 10 und 130° $(H_2SO_4)_{32}$, 280° $(H_2SO_4)_3$. *Moraht.*

lekülformeln einiger Flüssigkeiten, bestimmt durch ihre molekulare Oberflächenenergie, von EMILY ASTON und WILLIAM RAMSAY. (*Journ. Chem. Soc.* **65**, 167—174.)

Es ergiebt sich, daſs Phenol wie Alkohole in flüssigem Zustande komxe Moleküle bilden, welche bei Temperatursteigerung dissoziieren, daſs Brom höherer Temperatur Br_2 liefert, Salpetersäure, wie oben erwähnt, aus $(HNO_3)_2$, ıwefelsäure jedoch wahrscheinlich aus $(H_2SO_4)_{32}$ besteht, indes über 132° ›ide zerfällt (cf. voriges Referat); flüssiger Phosphor besitzt ebenso wie im sförmigen Zustande die Formel P_4. *Moraht.*

e Dichtigkeit von Lösungen von Natron- und Kalilauge, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Phil. Mag.* [5] **37**, 359—375.)

Die Dichtigkeitsbestimmungen weisen durch Knicke auf acht Hydrate von .tronlauge hin, von denen sechs krystallinisch erhalten wurden, nämlich:

$$NaOH.3H_2O . NaOH.3.5H_2O . NaOH.4H_2O$$
$$NaOH.5H_2O . NaOH.7H_2O . NaOH.9H_2O,$$

:hrend sich die durch Knicke angezeigten Hydrate $NaOH.16H_2O$ und $OH.53H_2O$ nicht isolieren lieſsen. Kalilauge ergab nur vier Knicke, und ar bei den Verhältnissen $KOH + 4.05H_2O$, $KOH + 5.68H_2O$, $KOH + 13H_2O$ und $)H + 36H_2O$. *Moraht.*

er das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Säuren, von JULIUS TAFEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 816—824.)

Durch Schütteln von Natriumsuperoxyd mit eiskaltem Alkohol und überıüssiger konzentrierter Salzsäure erhält man ein schneeweiſses Krystallpulver, :lches nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure schon unter 100° ›ide Sauerstoff abgiebt. Die Lösung in Eiswasser reagiert stark alkalisch

und reduziert schwefelsaure Permanganatlösung in der Kälte unter Sauerstoffentwickelung. Die Reaktion verläuft demnach wahrscheinlich nach der Gleichung $Na_2O_2 + HCl = NaCl + NaO(OH)$; letzteres zerfällt beim Erwärmen: $2NaO(OH) = 2NaOH + O_2$, und beim Lösen in Eiswasser: $NaO(OH) + H_2O = NaOH + H_2O_2$. Wie Salzsäure verhalten sich alkoholische Schwefel- und Salpetersäure gegen Na_2O_2; alkoholische Essigsäure liefert bei analoger Behandlung farblose Krystallblättchen, welche bei gelindem Erwärmen Sauerstoff abgeben, deren wässerige Lösung aber neutral reagiert. Tafel stellt für die Reaktion die Gleichung auf:

$$Na_2O_2 + 2C_2H_4O_2 = NaC_2H_3O_2 + NaO(C_2H_3O_2) + H_2O,$$

und glaubt, dafs die weifsen Krystalle das Acetat des Hydrates NaOOH darstellen; aus demselben das Chlorid Na.O.Cl, unterchlorigsaures Natron, zu gewinnen, gelang nicht, indem alkoholische Salzsäure Zersetzung nach der Gleichung: $NaOC_2H_3O_2 + HCl + C_2H_5OH = NaCl + C_2H_3O_2(C_2H_5) + H_2O_2$ bewirkt. Infolge der leichten Sauerstoffabgabe unter 100° glaubt Tafel in jenem Hydrat und Acetat Verbindungen eines dreiwertigen Natriums annehmen zu können, welche durch einfache Loslösung des Sauerstoffs in Derivate einwertigen Natriums übergehen. *Moraht.*

Über Natriumstickstoff, von L. Zehnder. (*Wied. Ann.* **52**, 56—66.)

Bei der Glimmentladung in Stickstoff wird dieser von Natrium aufgenommen, sobald metallisches Natrium auf die Kathode gelangt ist. Das Produkt selbst schlägt sich aber nicht auf der Kathode, sondern vielmehr in der Nähe der Anode auf die Glaswandungen als mehr oder weniger dunkler rotbrauner Beschlag nieder. Dieser behält auch bei freiem Luftzutritt seine Farbe bei und löst sich erst bei Wasseraufnahme unter Stickstoffentwickelung. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt er in Na und N. Eine quantitative Analyse fehlt. *Hofmann.*

Einwirkung von Stickstoff, Stickoxydul und Stickstoffdioxyd auf Alkaliammonium, von A. Joannis. (*Compt. rend.* **118**, 713—716.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* **5**, 97 u. 240) untersucht Verf. die Einwirkung von Stickstoff, Stickoxydul und Stickstoffdioxyd auf die Alkaliammoniumverbindungen, die in flüssigem Ammoniak gelöst sind, bei niedriger Temperatur. Stickstoff ist ohne Einwirkung. Stickoxydul bildet, im Überschufs eingeleitet, stickstoffwasserstoffsaures Kalium, dessen Entstehung nach Ansicht des Verf. in zwei Phasen erfolgen soll:

1) $N_2O + N_2H_6K_2 = NH_2K + NH_3 + KOH + N_2$, 2) $2NH_2K + N_2O = N_3K + KOH + NH_3$.

(Vergl. hierzu die Arbeit von W. Wislicenus, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2084 bis 2087; *Diese Zeitschr.* **2**, 465 Ref., die Verf. vollständig mit Stillschweigen übergeht.) Stickstoffdioxyd fällt blafsrosa gelatinöse Niederschläge, die sich als untersalpetrigsaure Salze KNO und NaNO erwiesen. Sie lösen sich bei vorsichtiger Behandlung unzersetzt in kaltem Wasser und geben mit Silbernitrat ein amorphes gelbes Silbersalz. *Rosenheim.*

Über Schmelzpunktsbestimmungen bei Glühhitze, von Victor Meyer und Walter Riddle. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 766.)

Mit Hilfe eines neuen, dreimal gröfseren Luftthermometers erwiesen sich die früher (*Diese Zeitschr.* 5, 489 R.) für anorganische Salze gefundenen Schmelzpunkte als im grofsen und ganzen richtig. Die für Soda gefundene Zahl war jedoch erheblich niedriger, als die früher gefundene: Soda schmilzt bei beträchtlich höheren Graden, als Koch- oder Glaubersalz, jedoch bedeutend niedriger als Pottasche. *Moraht.*

Über Borsalicylsaures Natron, von P. ADAM. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 204—206.)

Verf. erhält durch Kochen von 1 Mol. salicylsaurem Natron und 1 Mol. Borsäure und Eindampfen der wässerigen Lösung eine amorphe hornartige Masse, die ihren Eigenschaften nach eine chemische Verbindung und keine Mischung ist, und der er, entsprechend den Formeln von CLARKE und STELLO für Brechweinstein (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1880], 1787), die

Konstitution: $\left(C_6H_4\begin{matrix}O-BoO\\CO_2Na\end{matrix}\right)_n$ oder $C_6H_4\begin{matrix}O-Bo-ONa\\ \mid \\ COO\end{matrix}$ zuschreibt.

Eine freie Borsalicylsäure konnte nicht erhalten werden. *Rosenheim.*

Über die Löslichkeit von Metalloxyden in neutralen Kalisalzen der Weinsäure und anderer organischer Säuren, von L. KAHLENBERG und H. W. HILLYER. (*Amer. Chem. Journ.* 16, [1894], 94—108.)

Normales weinsaures Kali löst 1 Mol. Bleioxyd zu einer stark alkalischen Lösung auf, aus der ein dreibasisches weinsaures Bleioxyd isoliert wurde. Andere Metalloxyde konnten nicht in normalem weinsaurem Kali gelöst werden. Ähnlich wie das weinsaure Salz verhält sich schleimsaures und zuckersaures Kali gegenüber Bleioxyd. *Rosenheim.*

Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmazie, von H. ERDMANN. (*Arch. Pharm.* 232, 3—36.)

Zur Darstellung reiner Rubidiumsalze im Grofsen dient der Rubidiumeisenalaun, der in Lösung weit beständiger als die entsprechende Kaliumverbindung ist und schon bei Zimmertemperatur kalifrei auskrystallisiert. Zum Nachweis von Kalium in annähernd reinen Rubidiumpräparaten mufs die Spektralanalyse herangezogen werden. Bei 1—2°/₀ Kalium ist nur die Rubidiumlinie $\lambda = 781$ sichtbar. Bei reineren Präparaten (unter 1°/₀ Kaliumsalz) tritt auch $\lambda = 795$ hervor. Zur Darstellung des neutralen Sulfats wird Rubidiumeisenalaun mit Kalkmilch zersetzt, die kleine Menge des gelösten Kalkes mit Rubidiumkarbonat gefällt, dann mit Schwefelsäure neutralisiert und zur Krystallisation eingedampft. Rubidiumthonerdealaun schmilzt bei 105° zu einer zähen, klaren Flüssigkeit. Zur Darstellung von Chlorrubidium auf trockenem Wege werden 274 g Rubidiumeisenalaun mit 100 g gebranntem Marmor und 27 g Chlorammon verrieben und in einer Nickelschale so lange erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nach dem Zerreiben wird kurze Zeit auf Rotglut gebracht. Nach dem Zerreiben digeriert man mit 1 l kaltem Wasser, saugt ab und wäscht mit 400 ccm H_2O in kleinen Portionen nach. Das zum Sieden erhitzte Filtrat wird mit Barytwasser von SO_4H_2 befreit (ca. $^1/_4$ l kaltgesättigtes Barytwasser). Durch das Filtrat wird CO_2 geleitet. Falls die Lösung dadurch ihre stark alkalische Reaktion verlieren und noch Kalk enthalten sollte, mufs etwas Rubidiumkarbonatlösung zugesetzt werden. Man dampft nun in einer Nickelschale auf ein kleines Volum ein, neutralisiert die von etwas $CaCO_3$ abfiltrierte Lösung mit Salzsäure und dampft zur Krystallisation ein. Bromrubidium wird unter Anwendung von 50 g Bromammon auf dieselbe Weise erhalten. Die übrigen grofsenteils schon anderweitig publizierten Details sind im Original nachzusehen. Es sei nur noch erwähnt, dafs nach L. LEISTIKOW die Rubidiumsalze entgegen den Kaliumsalzen keine Herzgifte sind, somit das Jodrubidium dem Jodkalium in vielen Fällen vorzuziehen ist. *Hofmann.*

Über Magnesiumalkyle, von H. Fleck. (*Lieb. Ann.* **276**, 129—147.)

Dichtigkeitsbestimmung von geschmolzener Magnesia, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **118**, 506—507.)

Ditte hat früher nachgewiesen (*Compt. rend.* **73**, 111 und 270), dafs die Dichtigkeit der Magnesia je nach der Höhe der Temperatur, der sie ausgesetzt wurde, zunahm, und daraus geschlossen, dafs bei höheren Temperaturen Polymerisation eintrete. Verfasser, der bei seinen Versuchen im elektrischen Ofen gefunden hatte, dafs ganz reine Magnesia durch Kohle überhaupt nicht reduzierbar sei, setzt diese Untersuchung fort und es ergeben sich nunmehr folgende Daten für die spezifischen Gewichte verschieden stark erhitzter Materialien:

1. Bei 350°	3.1932	Ditte.
2. „ Rotglut	3.2482	
3. „ Weifsglut	3.5699	
4. Im Windofen 10 Stunden lang erhitzt	3.577	Moissan.
5. Magnesiumplatte, zwei Stunden lang dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt	3.589	
6. 50 g Magnesia, im elektrischen Ofen in ein Stück zusammengeschmolzen	3.654	

Rosenheim.

Darstellung von krystallisiertem Calciumkohlenstoff im elektrischen Ofen und die Eigenschaften des neuen Körpers, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **118**, 501—506.)

Beim Erhitzen eines Gemisches von 120 g Calciumoxyd und 70 g Zuckerkohle im elektrischen Ofen durch einen Strom von 350 Ampère und 70 Volt erhielt Verfasser nach 15—20 Minuten eine homogene, schwarze, geschmolzene Masse, die einen nach der Gleichung:

$$CaO + C_3 = CaC_2 + CO$$

gebildeten Calciumkohlenstoff darstellt. Die Masse ist leicht spaltbar, hat krystallinischen Bruch und enthält glänzende Krystalle. Die Verbindung hat ein spez. Gew. von 2.22 und ist den meisten Reagenzien gegenüber aufserordentlich widerstandsfähig. Hervorzuheben ist die Zersetzung, welche die Verbindung mit Wasser und dementsprechend auch mit verdünnten Säuren erleidet. Es bildet sich dabei schon in der Kälte nach der Gleichung $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$ ganz reines Acetylen. Analog liefert absoluter Alkohol unter Druck bei 180° neben Acetylen Calciumalkoholat. *Rosenheim.*

Untersuchung des krystallisierten Baryum- und Strontiumacetylens, von H. Moissan. (*Compt. rend.* **118**, 683—686.)

Verfasser erhält ganz analog wie Calciumkohlenstoff die entsprechenden Baryum- und Strontiumverbindungen BaC_2 und SrC_2 durch Glühen der Hydrate oder Carbonate mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Die Körper verhalten sich in jeder Beziehung wie die Calciumverbindung. Das Baryumacetylen ist das leichtest schmelzbare, hat die niedrigste Verbrennungstemperatur im Chlor-, Brom- und Joddampf und ein spez. Gew. von 3.75. Die Strontiumverbindung hat das spez. Gew. 3.19. — Die Alkalimetalle scheinen bei etwas niedrigerer Temperatur analoge Verbindungen zu bilden; doch konnten keine homogenen Körper isoliert werden. (Vergl. die Entstehung von C_2Ba und Zersetzung desselben mit Wasser in C_2H_2 und $Ba(OH)_2$, *Diese Zeitschr.* **1**, 330, Ref.)

Rosenheim.

ıstellung und Eigenschaften von Borkohlenstoff, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **118**, 556—560.)

Verfasser erhält durch Erhitzen im elektrischen Ofen einen aufserordent-h beständigen Borkohlenstoff von der Zusammensetzung Bo_6C. Am besten hält man die Verbindung nach folgenden Methoden: 1. Erhitzen eines Ge-sches von 66 Teilen amorphem Bor und 12 Teilen Kohlenstoff durch einen rom von 250—300 Ampère und 70 Volt. Die krystallinische Schmelze rd wiederholt mit Kaliumchlorat und Salpetersäure behandelt und liefert ein ystallinisches Pulver. 2. Durch Schmelzen von Bor und Kohlenstoff mit sen. Das Schmelzgut wird mit Königswasser behandelt und der Rückstand : Zerstörung des beigemengten Graphites der Einwirkung von Kaliumchlorat ıgesetzt. Schlecht ausgebildete Krystalle. 3. Als Lösungsmittel wird Kupfer ər Silber angewendet. Besonders mit ersterem Metall wurden glänzende, hl ausgebildete Krystalle erzielt. — Die Verbindung ist aufserordentlich lerstandsfähig gegen alle Reagenzien und härter als Siliciumkohlenstoff, so s es sogar gelang, damit Diamanten zu schleifen. *Rosenheim.*

talldervate des Acetylens; I. Merkuriacetylen, von R. T. PLIMPTON und M. W. TRAVERS. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 264—269.)

Während Acetylen ammoniakalische Merkurisalzlösungen nur teilweise t, wird aus Gemengen von Quecksilbercyanid, Kupfersulfat und Ammoniak, r Quecksilbersulfat, Zinkchlorid und Ammoniak alles Quecksilber durch etylen als $3C_2Hg.H_2O$ ausgeschieden, über dessen Eigenschaften und Verhalten ;en Säuren und Halogene eingehend berichtet wird. *Moraht.*

ue Methode zur Darstellung von Kohlenstofftetrabromid, von J. NORMAN COLLIE. (*Journ. chem. Soc.* **65**, 262—264.)

ıwirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Kohlendioxyd, von R. E. HUGHES und FREDK. SODDY. (*Chem. News* **69**, 138—139.)

Beide Gase verbinden sich in völlig trockenem Zustande zu keinem festen rper. *Moraht.*

er die Zusammensetzung und Bildungswärme des Hydrates des Stickoxyduls, von VILLARD. (*Compt. rend.* **118**, 646—649.)

Verfasser, der schon früher (*Compt. rend.* **106**, 1602) die Existenz eines drates des Stickoxyduls nachgewiesen hat, untersucht die Zusammensetzung selben, indem er flüssiges Stickoxydul mit Wasser in Einschlufsröhren längere t zusammenläfst, bis das krystallisierte Hydrat sich gebildet hat. Die Röhre d bei 0° geöffnet, wobei das nicht gebundene Stickoxydul entweicht. Durch sichtiges Anwärmen wird alsdann das Hydrat zersetzt und aus dem Volumen Gases und der Menge des zurückbleibenden Wassers die Zusammensetzung echnet. Dieselbe erweist sich als $N_2O\,6H_2O$. — Thermochemische Messungen eben folgende Werte:

Bildungswärme des Hydrates . . . . 77.8 Cal.
Lösungswärme der entsprechenden Gasmenge . 57.5 „

Rosenheim.

ständigkeit und Darstellung des freien Hydroxylamins, von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 967—970.)

Wie die Untersuchung von seit September 1891 aufbewahrten Proben en Hydroxylamins ergab, ist dasselbe unter + 15° ziemlich beständig, er-let aber bei höheren Graden fortschreitende Zersetzung unter Selbstoxydation

und -reduktion. Einzelne von BRÜHL gemachte, von den Angaben des Verfassers abweichende Erfahrungen bei der Darstellung dieses Körpers (*Diese Zeitschr.* 6, 76 R.) führt LOBRY DE BRUYN darauf zurück, dafs jener mit sehr geringen Mengen, er aber mit grofsen Quantitäten gearbeitet hat, wodurch die relative Ausbeute verringert, an Zeit aber gespart wird. *Moraht.*

Beitrag zur Kenntnis der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren. IV.: Anorganische Halogenstickstoffe, von TH. SELIWANOW. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1012—1019.)

Nach SELIWANOW verläuft die Einwirkung verdünnter Jodlösung auf Ammoniak nach der Gleichung: $NH_3 + H_2O + J_2 = NH_4J + HOJ$; die entstehende unterjodige Säure läfst sich auch bei Gegenwart von Alkali durch neutrale Jodkaliumlösung vortrefflich nachweisen: $KJ + HOJ = KOH + J_2$ oder $KJ + MOJ + H_2O = J_2 + KOH + MOH$. Bei Anwendung von mehr Jod entstehen im Gegensatz zu SZUHAYS Anschauung (*Diese Zeitschr.* 5, 488 R.) verschiedene Jodstickstoffe nach den Gleichungen:

$$\text{a. } 2NH_3 + 3HOJ = NH_3.NJ_3 + 3H_2O,$$
$$\text{b. } NH_3 + 2HOJ = NHJ_2 + 2H_2O,$$
$$\text{c. } NH_3 + 3HOJ = NJ_3 + 3H_2O,$$

welche Vorgänge bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von Ammoniak im umgekehrten Sinne verlaufen. Dadurch erklärt sich der leichte Zerfall des Jodstickstoffs zu Ammoniak, z. B. durch Wasser und Alkalien, sowie die bekannte oxydierende Wirkung dieser Lösung:

$$NJ_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOJ,$$
$$3HOJ + 3HCl = 3H_2O + 3JCl \quad \text{oder}$$
$$3HOJ + 3C_6H_5OH = 2H_2O + 3JC_6H_4OH.$$

Auch die Thatsache, dafs sich die verschiedenen Jodstickstoffe mehr oder weniger leicht in neutraler wässeriger Jodkalilösung unter Bildung von Ammoniak, Jod und Ätzkali lösen, bestätigt die Umkehrung der unter a, b und c gegebenen Gleichungen:

$$NHJ_2 + 2H_2O = NH_3 + 2HOJ,$$
$$2HOJ + 2KJ = 2J_2 + 2KOH.$$

Ferner mufs auch die beim Zerfall von Jodstickstoffen erhaltene unterjodige Säure (Umkehrung von a, b und c) sich nach der früher festgestellten Gleichung $5HOJ = 2J_2 + HJO_3 + 2H_2O$ zersetzen, d. h. für alle Jodstickstoffe auf 1 Molekül Jodsäure 4 Atome Jod liefern, was analytisch bewiesen ward. Aus dem allen folgert SELIWANOW, dafs die Jodstickstoffe Amide der unterjodigen Säure sind, und zwar Sesquijodylamid = NH_3NJ_3, Dijodylamid = NHJ_2 und Trijodylamid = NJ_3. Ähnliche Reaktionen des Chlorstickstoffs ergeben seinen Zusammenhang mit der unterchlorigen Säure und lassen ihn als Amid dieser Säure erscheinen. *Moraht.*

Über Phosphorcyanwasserstoffsäure, von W. B. SHOBER und F. W. SPANUTIUS. (*Amer. Chem. Journ.* [1894] 16, 229—232.)

Analog der Bildung von Cyannatrium durch Überleiten von Kohlenoxyd über Natriumamid wollen Verfasser ein Phosphorcyannatrium erhalten haben nach den Gleichungen:

$$2Na + 2PH_3 = 2NaH_2P + H_2,$$
$$NaH_2P + CO = NaCP + H_2O.$$

Der erhaltene Körper ist zwar so unbeständig, dafs er weder gereinigt, noch analysiert werden konnte. Verfasser folgern aber die Richtigkeit ihrer Angaben daraus, dafs er sich mit Wasser nach der Gleichung:

$$NaCP + 2H_2O = HCOONa + PH_3$$

zersetzt, welche beiden Zersetzungsprodukte sie in der Lösung nachgewiesen zu haben glauben. *Rosenheim.*

Über die unterphosphorsauren Salze des Thalliums, von A. Joly. (*Compt. rend.* **118**, 649—650.)

Durch Neutralisation von Unterphosphorsäure mit Thalliumkarbonat unter Anwendung von Methylorange als Indikator erhält Verfasser das in farblosen Prismen krystallisierende $Tl_2H_2P_2O_6$. Bei 200° schmilzt das Salz ohne Gasentwickelung; die wässerige Lösung der Schmelze reduziert Silberlösung, enthält also ein Phosphit. Beim Erhitzen über 200° tritt Entwickelung von Phosphorwasserstoff auf. Aus Na_2PO_3 und $TlSO_4$ wird ein in schwerlöslichen Nadeln krystallisierendes Salz, $Tl_4P_2O_6$, erhalten. Dasselbe zersetzt sich beim Erhitzen auf 250° in metallisches Thallium und Thalliummetaphosphat. Eine ähnliche Zersetzung tritt unter Einwirkung des direkten Sonnenlichtes oberflächlich auf. *Rosenheim.*

Notiz über Monoamidophosphorsäure, von H. N. Stokes. (*Amer. Chem. Journ.* [1894] **16**, 154—155.)

In Ergänzung seiner früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* **4**, 391—392) findet Verfasser, dafs gasförmiges Ammoniak auf Monochlorphosphorsäurediäthyläther bei 0° nach der Gleichung:

$$POCl(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = PO(NH_2)(OC_2H_5)_2$$

und bei 100° nach der Gleichung:

$$POCl(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = PO(NH_2)(ONH_4)OC_2H_5 + C_2H_5Cl$$

reagiert. *Rosenheim.*

Über Diamidoorthophosphorsäure und Diamidotrihydroxylphosphorsäure von H. N. Stokes (*Amer. Chem. Journ.* [1894] **16**, 123—154.)

Entsprechend der Monoamidophosphorsäure (*Diese Zeitschr.* **4**, 391—392 R.) entsteht die Diamidophosphorsäure durch Einwirkung von Ammoniak auf den Dichlorphosphorsäurephenyläther $PO\langle{}^{Cl_2}_{OC_6H_5}$ und Verseifung des entstehenden Diamidophosphorsäurephenyläthers mit kaustischem Alkali. Auch durch Verseifung mit Baryt wird im Gegensatze zur Monoamidophosphorsäure hier ein Baryumsalz der Säure erhalten, während bei Verseifung mit Ammoniak weitergehende Reaktionen auftreten. Die Säure hat die Zusammensetzung $PO(NH_2)_2OH$ (in einigen Salzen vielleicht auch $P(NH)(NH_2)(OH)_2$), ist mikrokrystallinisch, in trockenem Zustande beständig, durch Säuren zersetzbar, bildet mit Alkalien und Erden nicht krystallisierende Salze, und wird durch salpetrige Säure erst in Monoamidophosphorsäure, dann in Orthophosphorsäure übergeführt. Gut charakterisiert sind nur die Silbersalze. Das primäre Salz $PO^{(NH_2)_2}_{OAg}$ wird als weifser krystallinischer Niederschlag am besten durch Einwirkung von Silbernitrat auf das primäre Barytsalz erhalten. Beim Erhitzen auf 150—160° verliert

es schnell ein Mol. Ammoniak und geht dabei wohl in eine Verbindung $NH\langle\begin{smallmatrix}PO\begin{smallmatrix}NH_2\\OAg\end{smallmatrix}\\PO\begin{smallmatrix}OAg\\NH_2\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$ über, die noch näher untersucht werden soll. Ein sekundäres Salz wird als strohgelber amorpher Niederschlag beim Eintragen einer Lösung die 1 Mol. freie Säure und 1 Mol. Baryt enthält in mindestens 2 Mol. Silbernitrat erhalten. Es hat die Zusammensetzung $P(NH)\begin{smallmatrix}NH_2\\(OAg)_2\end{smallmatrix}$. Beim Stehen oder Erhitzen unter Wasser wird es in das primäre Salz und einen dunkelroten Niederschlag zersetzt. Letzterem kommt die Formel $P(NAg)\begin{smallmatrix}NHAg\\(OAg)_2\end{smallmatrix}$ zu; er verpufft beim Erhitzen und zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure unter Feuererscheinungen. Durch Einwirkung von mäfsigstarker Kalilauge auf das primäre Salz wird zuerst eine Gallerte ausgeschieden, welche die Verbindung $P\begin{smallmatrix}(NH_2)_2\\(OK_2)\\OAg\end{smallmatrix}$ darstellt und nach kurzem Stehen mit der Lauge sich in farblose Nadeln der Verbindung $P\begin{smallmatrix}(NH_2)_2\\OK\\(OAg)_2\end{smallmatrix}$ umlagern, beides Salze der Diamidotrihydroxylphosphorsäure. Das zweite Doppelsalz wird durch Wasser in diamidophosphorsaures Kali und eine gelbe Verbindung $P\begin{smallmatrix}(NH_2)_2\\(OAg)_3\end{smallmatrix}$ zerlegt, die ihrerseits durch heifses Wasser folgendermafsen zersetzt wird.

$$4P\begin{smallmatrix}(NH_2)_2\\(OAg)_3\end{smallmatrix} = 3P\begin{smallmatrix}(NHAg)_2\\(OAg)_2\\OH\end{smallmatrix} + PO\begin{smallmatrix}(NH_2)_2\\OH\end{smallmatrix} + H_2O.$$

Rotbraunes Salz.

Die rotbraune Verbindung geht fernerhin durch Kochen mit Wasser in das dunkelrote Salz $P(NAg)\begin{smallmatrix}NHAg\\(OAg)_2\end{smallmatrix}$ über. Aus der gallertartigen Verbindung $P\begin{smallmatrix}(NH_2)_2\\(OK)_2\\OAg\end{smallmatrix}$ wird durch Einwirkung von Kohlensäure eine Verbindung gefällt, die, äufserlich dem Eisenoxydhydrat gleichend, ein Isomeres des rotbraunen Salzes $P\begin{smallmatrix}(NHAg)_2\\(OAg)_2\\OH\end{smallmatrix}$ ist und der vielleicht die Constitution $P\begin{smallmatrix}NH_3\\NHAg\\(OAg)_3\end{smallmatrix}$ zukommt. Beim Erhitzen der sehr stark verdünnten Gallerte wird ein braunes amorphes Salz $P\begin{smallmatrix}(NHAg)_2\\(OAg)_3\end{smallmatrix}$ erhalten, das trocken beim Erhitzen und bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure heftig explodiert. Dasselbe Salz wird durch Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $P\begin{smallmatrix}(NH_2)_2\\OK\\(OAg)_2\end{smallmatrix}$ erhalten.

Rosenheim.

Über die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze,

von C. Reichard. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1019—1036.)

Aus dieser nur im Auszug, vermutlich aus einer Dissertation, wiedergegebenen Abhandlung sei folgende Tabelle, welche die dargestellten Verbindungen übersichtlich zusammenfafst, hier in etwas gekürzter Weise wiedergegeben.

$2CdO.As_2O_3$	$CdSO_4+K_2O.2As_2O_3$ Auftret. fr. H_2SO_4	Weifses unkrystallinisches Pulver	—
$2HgO.As_2O_3$	$HgCl_2+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HCl	Gelblichweifse, lichtzersetzliche Masse	Berzelius, ohne Analyse angedeutet
$2PbO.As_2O_3$	$Pb(C_2H_3O_2)_2+K_2O.2As_2O_3$ Bild.fr.$C_2H_4O_2$	Weifser Körper	nach Filhol entst. $PbO.As_2O_3$, ohne Anal.
$3Au_2O.As_2O_3$	$AuCl_3+K_2O.As_2O_3$ Bildung freier HCl	Purpurrotes Pulver, an Licht und beim Erwärmen sich schwärzend	—
$3Ag_2O.As_2O_3$	$AgNO_3+K_2O.As_2O$ Bildung freier HNO_3	Gelbe mikrosk. lichtzersetzliche Nadeln	Filhol, Bloxam, Pasteur, Kühn etc. auf verschiedenen Wegen
$3PbO.As_2O_3$	$2PbO.Pb(C_2H_3O_2)_2+K_2O.2As_2O_3$	Weifser Körper	Streng aus alkalisch. Bleioxydlösung mit Kaliumarsenit; Kühn aus basisch essigsaur. Bleioxyd und wässeriger arseniger Säure
$3MgO.As_2O_3$	$MgSO_4+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier H_2SO_4	Weifses Pulver	Stein aus ammon. Lös. v. $MgSO_4$ in NH_4Cl mit arsenigsaur. Ammoniak
$3ZnO.As_2O_3$	$ZnSO_4+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier H_2SO_4	Krystalline weifse Masse	Bloxam aus ammoniak. Lös. wie $ZnSO_4$ in NH_4Cl mit wässeriger arseniger Säure
$5SnO_2.2As_2O_3$	$SnCl_4+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HCl	Gelbweifse Masse	Berzelius, es wird ein Zinnarsenit ohne Analyse erwähnt
$5TiO_2.2As_2O_3$	$TiO.SO_4+K_2O.2As_2O_3$ Bild. freier H_2SO_4	Weifser krystallin. Körper	—
$PtO_2.As_2O_3$	$PtCl_4+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HCl	Hellgelbe Masse	Simon, ohne Analyse erwähnt
$PdO_2.As_2O_3$	$PdCl_4+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HCl	Hellgelbe Masse	—
$UO_2.As_2O_3$	$UO_2(NO_3)_2+K_2O.2As_2O_3$	Hellgelbe Masse	—
$Fe_2O_3.As_2O_3$	$FeCl_3+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HCl	Rostgelbes Pulver	—
$Al_2O_3.As_2O_3$	$Al_2(SO_4)_3+K_2O.2As_2O_3$ Auftreten freier H_2SO_4	Weifser Körper	Thorey, es wird ein Aluminiumarsenit ohne Analyse erwähnt
$Cr_2O_3.As_2O_3$	$Cr_2(SO_4)_3+K_2O.2As_2O_3$ Auftreten freier H_2SO_4	Dunkelgrüne in KOH lösliche Masse	—
$FeO.As_2O_3$	$FeSO_4+K_2O.2As_2O_3$	Grünl.-weifs.Körp.a d.Luft braun werdend	—
$BaO.As_2O_3$	$Ba(NO_3)_2+K_2O.2As_2O_3$	Weifser Körper, in viel Wasser löslich	—
$3CoO.2As_2O_3$	$Co(NO_3)_2+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HNO_3	Amethystfarbenes Pulver	Girard a. d. Oxydulsalzen m. bas. Kaliumarsenit bei Anwesenh. v. Ammonsalzen
$3NiO.2As_2O_3$	$Ni(NO_3)_2+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HNO_3	Hellgrüner Körper	Girard a. d. Oxydulsalzen m. bas. Kaliumarsenit bei Anwesenh. v. Ammonsalzen
$3CaO.2As_2O_3$	$CaCl_2+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HCl	Weisses Pulver, in viel Wasser löslich	—
$3SrO.2As_2O_3$	$Sr(NO_3)+K_2O.2As_2O_3$ Bild. freier HNO_3	Weifs, an der Luft rosa bis braun werdend	Stein aus Manganoxydulsalzen mittels ammoniakalischer Lösung v. ars. Säure
$3MnO.2As_2O_3$	$MnCl_2+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HCl	Gelbl. weifs, von Säuren und Alkalien unter As-Ausscheidung zersetzbar	Berzelius, es wird ein Zinnoxydularsenit ohne Analyse angedeutet
$3SnO.2As_2O_3$	$SnCl_2+K_2O.2As_2O_3$ Bildung freier HCl	Gelbl. weifs, von Säuren und Alkalien unter As-Ausscheidung zersetzbar	Berzelius, es wird ein Zinnoxydularsenit ohne Analyse angedeutet

Moraht.

Über Diamidophosphorsäure und Diamidotrihydroxylphosphorsäure von H. N. Stokes. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 565—567.)

Diese Mitteilung ist ein kurzer Auszug der ausführlichen Abhandlung, über welche in dem kurz voraufgehenden Referate auf Seite 427 und 428 berichtet wurde. Nach den von Stokes erhaltenen Resultaten erscheint es sicher, dafs die Diamidophosphorsäure 1 Molekül Wasser oder Basis aufnehmen und in dieser Weise das Diamid der fünfbasischen Phosphorsäure bilden kann, in welcher nicht nur im Hydroxyl, sondern auch in den Amidogruppen je ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt werden kann. *Moraht.*

Sulfophosphüre von C. Friedel. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 11, 115.)

Sulfophosphüre wurden durch Einwirkung von Schwefel und Phosphor auf Quecksilber, Zinn und Eisen in geschlossenen Röhren erhalten. Diese Verbindungen sind nach Ansicht des Verfs. Sulfosalze der Unterphosphorsäure. *R. J. Meyer.*

Über ein Doppelsalz der Arsenigsäure und Schwefelsäure von A. Stavenhagen. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 165—166.)

21.8 g Kaliumsulfat und 3 g Kaliumorthoarsenit werden in 85 ccm Wasser gelöst und bis zur Krystallisation eingedampft. Es scheiden sich stark glänzende Prismen von hexagonalem Habitus eines Salzes $K_3AsO_3.10K_2SO_4$ ab. *Rosenheim.*

Untersuchungen über einige organische Fluorverbindungen der Fettreihe von M. Meslans. (*Ann. Chim. Phys.* [1894], [7] 1, 346—423.)

Obgleich nur organische Verbindungen dargestellt wurden, ist die Arbeit auch in anorganischer Hinsicht von Wichtigkeit, da sie über die Natur des Fluors weiteren Aufschlufs giebt. Die neu dargestellten Fluorüre des Propyls, Isopropyls, des Allyls und Acetylens, sowie das Fluoroform sind insgesamt bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Körper von gröfserer Beständigkeit als die entsprechenden Chlorverbindungen. In Bezug auf die zahlreichen interessanten experimentellen Einzelheiten dieser umfangreichen Arbeit mufs auf das Original verwiesen werden. *Rosenheim.*

Notiz über das Freiwerden von Chlor während des Erhitzens eines Gemenges von Kaliumchlorat und Braunstein, von Herbert Mc Leod. (*Journ. chem. Soc.* 65, 201—205.)

Entgegen der von Brunck (*Diese Zeitschr.* 5, 311 R.) aufgestellten Ansicht, nach welcher das beim Erhitzen obigen Gemenges neben Sauerstoff entwickelte riechende Gas Ozon ist, hält Mc Leod dasselbe für Chlor. Zum Beweise wurde das durch Erhitzen des Gemenges in Quecksilberdampf entwickelte Gas zur Entfernung von mitgerissenem Chorkalium durch ein mit Asbest und Glasperlen gefülltes U-Rohr und dann in ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, welche nach dem Ansäuern mit HNO_3 Chlorsilber fallen liefs. Die filtrierte wässerige Lösung erwies sich in einem der gefundenen Chlormenge nahezu entsprechenden Grade alkalisch. Zur Prüfung auf Ozon wurde das Gas nach Absorption des Chlors durch Natronlauge in Jodkaliumlösung geleitet, welche nach dem Ansäuern mit Salzsäure indes keine Färbung lieferte. *Moraht.*

Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch, von Lothar Meyer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 850—853.)

Mit dem bisher zur Elektrolyse von Salzsäure üblichen Hofmannschen Apparat gelingt es schwer, gleiche Volumina Wasserstoff und Chlor zu erhalten,

weil hierbei das Chlor bei stetig wachsendem Druck eine hohe Flüssigkeitssäule passieren mufs, welche mit dem Druck wachsende Mengen Chlor absorbiert. Mit Hilfe gebogener und mit Dreiweghähnen versehener Entbindungsröhren wird diese Fehlerquelle beseitigt: vergl. Figur im Original. *Moraht.*

Über eine neue Klasse jodhaltiger, stickstofffreier, organischer Basen, von CHRISTOPH HARTMANN und VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 426—432.)

Wenn auch die beiden, im folgenden referierten Abhandlungen nicht speziell anorganischer Natur sind, so sei doch über dieselben kurz berichtet, weil die dort beschriebenen jodhaltigen Basen in vieler Hinsicht sich wie anorganische Verbindungen verhalten. Obige Abhandlung enthält die Darstellung und Beschreibung organischer Abkömmlinge von der hypothetischen, dem Hydroxylamin analog zusammengesetzten Jodbase $H_2JOH = J\begin{cases}H\\H\\OH\end{cases}$. Das Verhalten derselben ist höchst bemerkenswert; so haben die Salze der Base $HO-J\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4J\end{cases}$ Ähnlichkeit mit den Salzen des Bleies und Silbers, mehr noch mit denjenigen des Thalliums. Das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat schwerer löslich, das Jodid ein gelblicher unlöslicher Niederschlag, das Bromid ein sehr schwach gelblicher und das Chlorid ein weifser Niederschlag, beide etwas löslicher als das Jodid; Kaliumbichromat liefert einen feurig gelben Niederschlag. Die wässerige Lösung der freien Base, dargestellt durch Schütteln des Jodids mit feuchtem Silberoxyd, oder (verdünnt) aus dem Sulfat durch Behandlung mit Barytwasser gewonnen, reagiert stark alkalisch. *Moraht.*

Über die Jodoniumbasen, von CHRISTOPH HARTMANN und VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 502—509.)

Durch energisches Schütteln äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd, Filtrieren und Fällen mit Jodkalium entsteht ein reichlicher Niederschlag (93 % der Theorie) des Jodids $(C_6H_5)_2J.J$, aus welchem sich durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd die Base $(C_6H_5)_2J.OH$ gewinnen läfst. Die wässerige Lösung derselben reagiert stark alkalisch, wenn auch schwächer als die der Ammoniumbasen. Ihre Salze zeigen ebenfalls grofse Analogie mit denen des Bleies, Silbers und namentlich mit denen des Thalliums; gelbes Schwefelammon liefert eine Fällung, welche genau dem frisch gefällten Schwefelantimon gleicht; das Monosulfid ist hellgelb. *Moraht.*

Über Verbindungen des Molybdändioxyds und -disulfids mit Alkalicyaniden, von E. PECHARD. (*Compt. rend.* 118, 804—807.)

Das von BERZELIUS durch Reduzieren einer sauren Molybdatlösung mittels Molybdäns hergestellte Molybdändioxydhydrat wird vom Verfasser 1. durch Kochen einer sauren Molybdatlösung mit Kaliumjodid oder 2. durch Elektrolyse einer warmen ammoniakalischen mit Oxalsäure oder Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des gewöhnlichen Ammoniummolybdats hergestellt. Es giebt unter Bildung von freiem Alkali mit KCy eine blaue Lösung, aus welcher sich nach genügender Konzentration blaue Nadeln einer Verbindung $MoO_2Cy_2 + 2KCy$ ausscheiden. Verdünnte Säuren färben deren wässerige Lösung braun, konzentrierte geben unter Entweichen von HCy einen braunen Niederschlag von MoO_2Cy_2, der sich bei längerer Einwirkung der Säure gleichfalls unter Bildung

einer MoO_2-haltigen Lösung zersetzt. Metallsalze fällen die Lösung des Doppelcyanürs mit charakteristischen Färbungen (Pb: bläulich; Cu: hellbraun; HgO: graublau; Ag: dunkelbraunes $MoO_2Cy_2 + 2AgCy$).

Aus einer sauren Lösung des MoO_2 und H_2S entsteht MoS_2, das sich, frisch bereitet, gleichfalls leicht in KCy mit tiefgrüner Farbe löst und schwarze feine Nadeln der analog zusammengesetzten Verbindung $MoS_2Cy_2 + 2KCy$ giebt. Dieselbe kann auch aus Kaliumsulfomolybdat und KCy direkt erhalten werden. Die wässerige Lösung giebt mit Säuren MoS_2 und HCy, mit Metallsalzen Fällungen (Pb: grün; Ag: rot; Cu: braun).

Skey hat (*Bull. Soc. Chim.* [1868] **10**, 30) entdeckt, daſs KCyS mit sauren Lösungen von Molybdaten prachtvoll rote Lösungen giebt: Es gelang dem Verfasser nicht, die in ihnen enthaltene Verbindung zu isolieren. Dagegen erhielt er durch Zusatz von Essigsäure zu den gemischten Lösungen von saurem Kaliummolybdat und KCyS nur eine tiefgelb gefärbte Lösung, die beim Verdunsten gelbe Prismen von der Zusammensetzung $K_2Mo_3O_{10} + KCyS + 4H_2O$ liefert; dieselben zersetzen sich mit H_2O zu Trimolybdat. Die entsprechend hergestellte NH_4-Verbindung zersetzt sich gleichfalls mit H_2O. Beide Körper sind in verdünnter HCl mit Orangefärbung löslich, die sich auf Zusatz von Zink oder Äther infolge der Bildung von MoO_2 blau färbt.

(Es verdient hervorgehoben zu werden, daſs diese Verbindungen vollständig den Doppelverbindungen des MoO_2Fl_2 mit Fluoriden entsprechen. MoO_2Fl_2, 2KFl; MoO_2Fl_2, $2NH_4Fl$; MoO_2Fl_2, $R^{II}Fl_2$ (R = Zn, Cd, Co, Ni, Cu) sind von Berzelius, Delafontaine, Mauro (*Diese Zeitschr.* **2**, 25) beschrieben. Ein Vergleich der krystallographischen Eigenschaften würde interessant sein. D. Ref.) *Friedheim.*

Über die Analyse eines Molybdänerzes und die Existenz eines Eisentetramolybdates, von Matteo Spica. (*Gazz. chim* [1894], **1**, 97.)

Verfasser untersuchte ein Molybdänerz, das einige auffallende Reaktionen zeigte, mikroskopisch und fand es zusammengesetzt aus einer weiſsen und einer roten Gangart, einer braunen und einer gelben krystallinischen Substanz, dunkelgrünen Körnern, einer gelben Substanz von wachsähnlichem Aussehen und farblosem Glimmer. Verfasser isolierte diese verschiedenen Bestandteile und analysierte jeden für sich. Die gelbe wachsähnliche Masse erwies sich als das Anhydrit eines Urantrimolybdates $M_2O_3 . 3MoO_3$ (U 49.5 %, Mo 29.7 %). Aus der salzsauren Lösung des roten Teiles der Gangart setzte sich nach mehrmonatlichem Stehen eine körnige, weiſse, amorphe Substanz ab, welche folgende Zusammensetzung zeigte:

FeO	9.093
MoO_3	70.825
H_2O	11.8914
	98.1094

entsprechend der Formel $FeO.4MoO_3.8H_2O$. *Sertorius.*

Über die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen, von F. Mylius und O. Fromm. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 630—651.)

Als Ergebnisse der ausgedehnten Untersuchung, welche in die Abschnitte 1. Bildung von Metalllegierungen auf nassem Wege, und 2. Elektrolytische Niederschläge der Metalle aus verdünnten Lösungen zerfällt, teilen die Verfasser folgendes mit:

Abschnitt I: 1. Die Metalle haben die Fähigkeit, sich im Momente der Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur miteinander zu vereinigen. — 2. Bei der Einwirkung positiver Metalle auf die verdünnten Lösungen der negativen Metalle entstehen Legierungen, deren Bildung nur elektrolytisch erklärt werden kann. — 3. Die Zusammensetzung der Legierungen entspricht dem Lösungsvermögen des negativen für das positive Metall unter den Versuchsbedingungen. — 4. Die auftretenden Legierungen sind gewöhnlich porös; sie können entweder schwarz und anscheinend amorph, oder krystallisiert sein; im letzteren Falle entsprechen sie meist einfachen atomistischen Verbindungen. — 5. Von krystallisierten Verbindungen wurden auf nassem Wege erhalten Cu_2Cd, $AuCd_3$, Cu_3Sn, Platinblei. — 6. Die Metalllegierungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Bildungs- und Zersetzungsweise nicht wesentlich von anderen in Wasser unlöslichen Substanzen. — 7. Die Legierungen werden durch Lösungen negativer Metalle unter Metallabscheidung zersetzt; dabei entstehen häufig neue Legierungen. — 8. Durch Säuren werden die Legierungen unter Austritt von Wasserstoff zersetzt, indem das negative Metall blofsgelegt wird; sie verhalten sich daher während der Zersetzung wie Elemente von geringer elektromotorischer Kraft. Die Zersetzung bleibt meist unvollständig, da ihr die Verwandtschaft der Metalle zueinander entgegenwirkt. — 9. Die Wirkung von Oxydationsmitteln erstreckt sich zuerst auf das positive Metall der Legierung; es können hierdurch oft scharfe Trennungen erzielt werden.

Abschnitt II: 10. Die Schwermetalle können aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch den Strom mehr oder weniger leicht in schwarzem, porösem, anscheinend amorphem Zustande gefällt werden. — 11. Die Silber- und Kupferniederschläge können während des Stromdurchganges Wasserstoff okkludiert enthalten, welcher nach der Stromöffnung zum gröfsten Teil entweicht. — 12. Bei den genannten Metallniederschlägen ist ein freiwilliger Übergang in die krystallinische Form wahrnehmbar, oft von Wasserstoffabgabe begleitet. — 13. Der Übergang von der schwarzen in die krystallinische Modifikation wird durch die Wirkung von Metallsalzen, Säuren und Oxydationsmitteln beschleunigt; die schwarzen Metalle sind darin den Legierungen vergleichbar. — 14. Das schwarze wasserstoffhaltige Kupfer ist wesentlich verschieden von dem Wurtzschen Kupferwasserstoff. — 15. Eine elektrolytische Bildungsweise von Kupferwasserstoff existiert ebensowenig, wie eine solche mit Hilfe von Zink. — 16. Die in Daniellschen Elementen häufig am Zinkpol beobachteten schwarzen Niederschläge bestehen aus Kupferzink. Wenn das Element erschöpft ist, wird der gleiche Niederschlag auch bisweilen am Kupferpol abgeschieden. *Moraht.*

Über die Anwendung des Polierens zur Erkennung der Struktur der Metalle, von M. Osmond. (*Compt. rend.* **118**, 807—809.)

Statt des Anätzens mit Säuren empfiehlt Verf. Polieren mit sehr weichen Mitteln, z. B. $BaSO_4$ oder $CaSO_4$; in weiterer Ausbildung der von Martens und Behrens gemachten Vorschläge durch Untersuchung von weichem Stahl wird der Nutzen einer derartigen Arbeitsweise nachgewiesen. *Friedheim.*

Über Phenolquecksilberverbindungen und einige ihrer Derivate, von E. Desesquelle. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] **11**, 263—269.)

Durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenolkalium in wässeriger Lösung wurden folgende Verbindungen erhalten:

$Cl-Hg-OC_6H_5$
$OH-Hg-OC_6H_5$
$H_3C_2O_2-Hg-OC_6H_5$

Durch Einwirkung auf β-Naphtolkalium wurden die entsprechenden Naphtolverbindungen, sowie der Körper $H_7C_{10}O-Hg-OC_{10}H_7$ dargestellt. *Rosenheim.*

Über das Molekulargewicht von Eisenchlorid, von P. TH. MÜLLER. (*Compt. rend.* 118, 644—646.)

Die Molekulargewichtsbestimmung des Eisenchlorids nach der BECKMANN'schen Siedemethode ergab sowohl in alkoholischer wie in ätherischer Lösung die Molekulargröfse $FeCl_3$. *Rosenheim.*

Die allotropische Umwandlung des Eisens in der Wärme, von G. CHARPY. (*Compt. rend.* 118, 418—421).

Die Umwandlung der α-Modifikation des Eisens in die β-Modifikation beim Erhitzen erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist. Dieselbe kann, wie bereits bekannt, durch schnelle Abkühlung, wie bei der Härtung des Stahles, bleibend erhalten werden. (Vgl. **6**, 202.) Harter Stahl mit 0.8 %igem Kohlenstoffgehalt ist nach 30 Minuten Erhitzung auf 750° vollständig umgewandelt, während nach einstündiger Erhitzung auf 700° die Umwandlung noch nicht begonnen hat. *R. J. Meyer.*

Über die Legierungen von Eisen und Nickel, von F. OSMOND. (*Compt. rend.* 118, 532—534.)

Verf. untersucht einige physikalische Eigenschaften (Verhalten beim Abkühlen, magnetische Eigenschaften, mechanisches Verhalten) einer Reihe von Eisennickellegierungen. *Rosenheim.*

Notiz über die Einwirkung von Kupfersulfat und Schwefelsäure auf metallisches Kupfer, von ARTHUR SCHUSTER. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 84—85.)

Eine Einwirkung (Auflösung von Kupfer) findet nur statt, wenn die Lösung Sauerstoff gelöst enthält. *Moraht.*

Über neue aus dem alten Ägypten stammende Kupfergegenstände, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 118, 764—768.)

Äufserlich lassen sich alte, lange in der Erde gewesene Gegenstände aus reinem Kupfer und Bronze kaum voneinander unterscheiden. Von zwei an einem Orte gefundenen, ganz gleich aussehenden Gegenständen (Vase und Ring) war ersterer stark verändertes reines Cu, letzterer eine Pb-haltige Bronze. *Friedheim.*

Über die langsame Veränderung von Kupfergegenständen im Schofse der Erde und in Museen, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 118, 768—770.)

Der oberflächliche Überzug von derartigen Gegenständen besteht aus $3CuO, CuCl_2, 4H_2O$ (Atakamit), bisweilen mit Spuren von Na. Derselbe entsteht unter dem Einflufs des O und der CO_2 der Luft und dem im H_2O enthaltenen NaCl wie folgt:

1. $4Cu + 4O = 4CuO$,
2. $4CuO + 2NaCl + CO_2 + 4H_2O = 3CuO, CuCl_2 + 4H_2O + Na_2CO_3$.

Trotz der Rinde wird jedoch das Metall weiter zerstört. Es wird nämlich nach den Gleichungen:

$$3CuO, CuCl_2, 4H_2O + 4Cu + 2NaCl = Cu_2Cl_2, 2NaCl + 3Cu_2O, + 4H_2O$$
$$3Cu_2Cl_2 + 3O + 4H_2O = 3CuO, CuCl_2, 4H_2O + 2CuCl_2$$
$$CuCl_2 + 3Cu + 3O + 4H_2O = 3CuO, CuCl_2, 4H_2O$$

liefslich in Cu_2O verwandelt und ist dann brüchig. Bleibt in dem von der ide befreiten Metall auch nur eine Spur des Oxychlorids, so vollzieht sich gsam aber sicher der Zerfall. *Friedheim.*

er das Atomgewicht des Palladiums, von E. H. Keiser und M. B. Breed. (*Amer. Chem. Journ.* [1894], **16**, 20—28.)

Verfl. bestimmen zur Kontrolle des früher von Keiser gefundenen Atomvichts 106.27 (*Amer. Chem. Journ.* **11**, 398) gegenüber anderen neueren An)en (*Diese Zeitschr.* **2**, 474; **3**, 389, 477 R.) abermals dasselbe aus Palladiummoniumchlorid, das teils aus Metall dargestellt wurde, welches durch ederholte Destillation von Palladiumchlorür im Chlorstrom gereinigt war, s aus solchem, das wie früher durch Reduktion auf nassem Wege rein erten war. Sie finden übereinstimmend mit dem früheren Resultat das Atomvicht = **106.25**. *Rosenheim.*

er das Chloraurat des Silbers, von F. Herrmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 596—597.)

Durch Lösen von 4 Teilen Gold in Königswasser, Eindampfen, Zusetzen ı 1 Teil Silber in verdünnter Salpetersäure, Hinzufügen von 10 Teilen kontrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) und Eindampfen auf sehr geringes lum unter öfterem Zusatz ganz konzentrierter, etwas salzsäurehaltiger Salpeterıre erhält man das Salz $AuCl_4Ag$ in feinen, diamantglänzenden, rotorangen deln. *Moraht.*

Analytische und Angewandte Chemie.

r Bestimmung der Kohlensäure bei Anwesenheit von löslichen Sulfiden, von A. Wolkowicz. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 165.)

Verf. bringt bei Kohlensäurebestimmung im Freseniusschen Apparat einen erschufs von 20 %iger Kupferchloridlösung in den Zersetzungskolben, worch die löslichen Sulfide in Schwefelkupfer übergeführt werden und die Entkelung von H_2S bei Zusatz von HCl verhindert wird. *Rosenheim.*

er den Nachweis der Borsäure insbesondere in der Weinasche, von P. Kulisch. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 147—148.)

Im Gegensatz zu Ripper findet Verf., dafs die Empfindlichkeit der Borıreraktion auf Curcumapapier durch einen grofsen Überschufs von Salzsäure ht erheblich gesteigert wird. Bei der Untersuchung von Weinaschen arbeite n mit möglichst konzentrierten Lösungen. Ein sicherer Beweis für die Ansenheit von Borsäure ist der Farbenumschlag des Curcumapapiers beim Beıchten mit Sodalösung von Rötlichgelb in Blauschwarz. *Rosenheim.*

e Bestimmung von Kieselsäure, von Alexander Cameron. (*Chem. News* **69**, 171—172.)

Die Analysen ergeben, dafs die Gegenwart von Eisen oder von Calciumrbonat für die Kieselsäurebestimmung nicht hinderlich ist; auch organische sse beeinflufst die Bestimmung nicht, erschwert jedoch das Filtrieren. Wiederltes Eindampfen mit HCl macht die Bestimmung nicht genauer. *Moraht.*

Zur Bestimmung der Phosphorsäure, von H. PEMBERTON jun. (*Journ. Frankl. Inst.* **137**, 304—307.)

Weitere Versuche ergeben, daſs das Auswaschen des gelben Niederschlages (vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 492 R.) ohne Einfluſs auf seine Zusammensetzung ist, und daſs genau 23 Moleküle Na_2O auf 1 Molekül P_2O_5 kommen. Man stellt die Normalsäure durch Verdünnen von 323.7 ccm Normalschwefelsäure auf 1 l her, und nicht von 326.5 ccm. Die Alkalilösung wird nach Entfernung der CO_2 durch $Ba(OH)_2$ entsprechend eingestellt, so daſs 1 ccm jeder Lösung 1 mg P_2O_5 entspricht. *Moraht.*

Die Bestimmung von Phosphorsäure. (*Chem. News* **69**, 176—178.)

Die Bestimmung von Stickstoff. (*Chem. News* **69**, 187—190.)

Die Bestimmung von Pottasche. (*Chem. News* **69**, 198—199.)

Offizielle analytische Methoden, angenommen von der agrikulturchemischen Versammlung (Amerika) in der Sitzung zu Chicago im August 1893. *Moraht.*

Über Natriumsuperoxyd, von TH. POLECK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 1051—1053.)

Natriumsuperoxyd eignet sich nicht nur zur Aufschlieſsung von Kiesen und Blenden, sondern auch zur quantitativen Trennung von Eisen und Chrom, oder von Mangan und Chrom, ferner zur Trennung von Zinn, Antimon und Arsen. Blei liefert mit Na_2O_2 das Metaplumbat $PbO_3Na_2.4H_2O$, während Jod das schwer lösliche saure Perjodat $J_2O_6H_3Na_2$ bildet. Vergl. hierzu die Abhandlung von W. HEMPEL, Die Anwendung des Natriumsuperoxydes zur Analyse, *Diese Zeitschr.* **3**, 193. *Moraht.*

Die lösende Wirkung von Tartraten auf Metallhydroxyde, von H. N. WARREN. (*Chem. News* **69**, 125.)

Seignettesalz löst nicht nur Ferrihydroxyd, sondern auch Ferrooxydhydrat, ferner die Hydroxyde von Zn, Mn, Ni, Co, Cr und Al. Beim Kochen sind auch Ba, Sr, Mg und Ca-Niederschläge beträchtlich löslich. Zur Unterscheidung von Sb und Bi ist Seignettesalz nicht geeignet, da die Niederschläge beider Elemente beim Erwärmen gleich löslich sind; das Gleiche gilt für Sb und Sn. Cadmiumkarbonat ist unlöslich und läſst sich so von Kupfer trennen. Vermutlich lassen sich die Hydroxyde seltener Erden durch Fällung bei Gegenwart von Seignettesalz leicht rein erhalten. *Moraht.*

Über die Fällung von Baryumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure und die zersetzende Wirkung von Fluſssäure auf ersteres, von J. F. SLEEPER. (*Chem. News* **69**, 63—64.)

Die verbreitete Annahme, Baryumsulfat falle aus kieselsäurehaltigen Lösungen auch nach dem Eindampfen zur Trockne kieselsäurehaltig aus und lasse sich durch einfaches Eindampfen mit Fluſssäure von letzterer befreien, wird analytisch experimentell geprüft. Es ergab sich, daſs $BaSO_4$ stets kieselsäurefrei ausfiel, jedoch durch Fluſssäure bei fortgesetzter Behandlung wahrscheinlich vollständig zersetzlich ist; diese Zersetzung wird durch sehr wenig Schwefelsäure nicht, wohl aber durch viel Schwefelsäure verhindert. *Moraht.*

Allgemeine Methode zur maſsanalytischen Bestimmung des Silbers, von G. DENIGÈS. (*Compt. rend.* **117**, 1078—1080.)

Die Methode gründet sich auf den bekannten Vorgang: $AgNO_3 + 2KCN = AgCN.KCN + KNO_3$. Der Endpunkt der Reaktion wird durch die Trübung angezeigt, welche durch Ausscheidung von Cyansilber entsteht. Die Gegenwart

n freiem NH_3 beeinflufst die Umsetzung in keiner Weise, nur hat man in sem Falle als Indikator etwas Jodkalium zuzusetzen, um den Endpunkt der tration an der Ausscheidung von Jodsilber zu erkennen. Das Verfahren fert zur Bestimmung der Blausäure auch bei Anwesenheit von Kali oder tron, Chloriden, Bromiden und Phosphaten gute Resultate. Umgekehrt läfst die thode sich unter Anwendung einer titrierten 1 %igen Cyankalilösung, welche ch den Erfahrungen des Verfassers aufserordentlich haltbar ist, zur Bestimmung ı löslichen und unlöslichen Silberverbindungen leicht benutzen. Dieselben rden entweder direkt in Ammoniak oder in Salpetersäure gelöst und dann t Ammoniak übersättigt. Man setzt dann einen Überschufs der titrierten ankaliumlösung hinzu und titriert unter Zusatz von etwas Jodkalium als Incator mit $^1/_{10}$-Silberlösung zurück. *R. J. Meyer.*

e Bestimmung der reduzierenden Einwirkung der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat, von A. Zega. (*Chem. Ztg.* 18, 2.)

terschwefligsaures Natrium als Urmafs der Jodometrie, von C. Meineke. (*Chem. Ztg.* 18, 33.)

Verfasser hält nur ein solches Präparat als Urmafs für geeignet, welches dem käuflichen durch Verreiben mit Alkohol und Waschen mit Äther wonnen ist. *Piloty.*

dien über die Jodstärkereaktion, von C. Meineke. (*Chem. Ztg.* 18, 57.)

lumetrische Schwefelsäurebestimmung in der Handelssalzsäure, von L. Rürup. (*Chem. Ztg.* 18, 225.)

er Bestimmung von Nitraten in Trinkwasser, von Augustus H. Gill. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 122 und 16, 193.) *Piloty.*

er die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks, der salpetrigen Säure und der Salpetersäure, von L. Ilosvay de Nagy Ilosva. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 216—226.)

Die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks giebt gute Resultate, nn man sorgfältig bereitete Nesslersche Lösung anwendet und die zu untersuchende Lösung nicht mehr wie 0.1 g Ammoniak auf 100 ccm enthält. Verf. tersucht weiterhin die Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure von ommsdorf und Preusse und Tiemann, von denen er die erstere empfiehlt. petersäure kann nur nach Reduktion zu Ammoniak bestimmt werden.

Rosenheim.

er einen Apparat zur raschen Bestimmung von brennbaren Gasen, von G. G. Pond. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 692—696.)

Siehe die Originalfigur des vom Ingenieur Thomas Shaw erfundenen, in utschland durch Max Kaehler und Martini zu beziehenden Apparates.

Moraht.

er die Gegenwart von nitrösen Dämpfen in den Produkten der Verbrennung von Briquets zur Heizung von öffentlichen Wägen, von M. P. Cazeneuve. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 369—371.)

er die Bestimmung der sekundären stickstoffhaltigen Produkte bei Verbrennung an der Luft, von Ilosvay de Nagy Ilosva. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 272—280.)

Verf. sucht die Frage zu beantworten, ob die Menge der bei der Vernnung von wasserstoffhaltigen Substanzen an der Luft sich bildenden Stick-

stoffverbindungen (Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure) zu dem Gewicht des verbrennenden Körpers in Beziehungen stehe und findet, daſs bei Verbrennung von 1 Kilo Wasserstoff die gebildete Menge am gröſsten sei, bei Verbrennung von 1 Kilo Leuchtgas nur $^1/_4$ davon und von 1 Kilo Kohlenoxyd nur $^1/_{20}$ betrage. Bei Verbrennung von Holzkohle und Koks nimmt nur der in den Substanzen enthaltene Stickstoff teil an der Verbrennung. Verf. zieht aus den Versuchen Folgerungen über die Menge der so auf der Erde entstehenden Menge von Stickstoffverbindungen. *Rosenheim.*

Die Wassergasfabrikation in New-York, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 137—142.)

Das Wassergas und seine Verwendung zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken, von H. STRACHE. (*Journ. Gasbel. Wasserver.* [1894], **37**, 26—31.)

Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien. *Rosenheim.*

Einwirkung von Hitze auf Äthylen, von VIVIAN B. LEWES. (*Proc. Roy. Soc.* **55**, 90—107 und *Chem. News* **69**, 87—89, 103—105, 111—112, 125—127.)

Die Untersuchung ergiebt, daſs die primäre Zersetzung des Äthylens nach der Gleichung: $3C_2H_4 = 2C_2H_2 = 2CH_4$ verläuft, während das Endprodukt der Zersetzung der Gleichung $C_2H_4 = C_2 + 2H_2$ entspricht. Zwischen beiden treten zahlreiche Nebenreaktionen infolge von Benzolbildung aus Acetylen auf, welches aus dem Äthylen, sowie bei höherer Temperatur aus Methan, entstanden war. *Moraht.*

Anwendung der Elektrizität, um die verschiedenen Phasen gewisser chemischer Reaktionen zu verfolgen, von J. GARNIER. (*Compt. rend.* **118**, 588—589.)

Verf. bringt in ein Thonrohr eine Mischung von Nickeloxyd und Holzkohle, preſst dieselbe durch zwei Stahlstempel zusammen, die in einen Stromkreis eingeschaltet sind, und erhitzt den ganzen Apparat in einem Ofen. Zuerst zeigen die Meſsapparate eine geringe Stromstärke und groſse Spannung an; sowie die Reduktion des Nickeloxydes beginnt, wächst die Stromstärke und nimmt die Spannung ab, bis die Bildung des weniger leitenden Nickelkohlenstoffes auftritt, wobei wieder eine Umkehr der Erscheinungen beginnt. Man kann also elektrisch die Entwickelung eines metallurgischen Prozesses, bei dem die Leitfähigkeiten der gebildeten Verbindungen sich nach Maſsgabe ihrer Zusammensetzung unterscheiden, verfolgen. *Rosenheim.*

Über die Minima an elektromotorischer Kraft, die zur Elektrolyse von Elektrolyten erforderlich sind, von M. LE BLANC. (*Compt. rend.* **118**, 702—707.)

Über die Elektrolyse der ammoniakalischen Lösungen der Alkalisulfite, von M. G. HALPHEN. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **29**, 371—372.)

Bei der Elektrolyse von Alkalisulfiten in ammoniakalischer Lösung entsteht Thioschwefelsäure. *Hofmann.*

Eine Modifikation des Literkolbens, von WM. B. GILES. (*Chem. News* **69**, 99—100.)

Der Kolben enthält zwei Marken, welche 1000 und 1100 ccm anzeigen. Nach Herstellung einer etwas stärkeren als der gewünschten Titerflüssigkeit werden gerade 100 ccm zur genauen Titerstellung benutzt und die übrige, gerade 1000 ccm betragende Lösung demgemäſs verdünnt. *Moraht.*

Tropfflasche für Normallösungen, von F. VANDERPOEL. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 156.)

Eine automatische Nullbürette, von EDWARD R. SQUIBB. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 145.)

Eine Druckluftwaschflasche, von W. C. FERGUSON. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 148.)

Ein verbesserter Gooch-Filtertiegel, von W. A. PUCKNER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **15**, 710.)

Um das Losreifsen der Asbestschicht beim Aufgiefsen von Flüssigkeit zu vermeiden, wird auf diese Schicht eine durchlöcherte Platinscheibe gelegt. *Piloty.*

Ein Schwefelwasserstoffapparat, von H. A. BISHOP. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 48.) *Piloty.*

Selbstthätige Quecksilberluftpumpe, von F. NEESEN. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* **14**, 125—128.)

Neuerungen an Waagen, von P. BUNGE. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* **14**, 131—132.)

Ein Unterrichtshilfsmittel zur Erklärung von (chemischen) Gleichungen, von JAMES LEICESTER. (*Chem. News* **69**, 139.)

Vgl. Figur im Original.

Ein Trockenofen, um in Wasserstoffatmosphäre bei Wasserbadtemperatur zu trocknen, von F. W. MORSE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **15**, 709.)

Über einen neuen Extraktionsapparat, von L. ETAIX. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] **11**, 259—260).

Apparat für fraktionierte Destillation, von C. W. VOLNEY. (*Amer. Journ. Chem. Soc.* **16**, 160.)

Apparat für fraktionierte Destillation, von M. OTTO. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] **11**, 197—200.)

Elektrisches Thermometer für Erhitzungsapparate im Laboratorium, von M. BARILLÉ. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **29**, 367—369 und *Compt. rend.* **118**, 246—248.)

Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen, von E. C. C. BALY und J. C. CHORLEY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 470—471.)

Dasselbe enthält anstatt Quecksilber flüssige Natriumkaliumlegierung und ist zwischen -8° und $+650^{\circ}$ verwendbar. *Moraht.*

Über eine Vorrichtung zur Verhütung des Siedeverzuges, von VICTOR GERNHARDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 964—965.)

Der an sich zur Vermeidung unregelmäfsigen Siedens tadellos wirkende, in Siedegefäfsen eingeschmolzene BECKMANN'sche Platinstift wird wegen seines hohen Preises durch einen solchen von rotem Jenaer Einschmelzglas ersetzt; da letzteres die Wärme bedeutend besser leitet als das Apparatenglas, so lassen sich mit minimalen Mehrkosten auch für die Technik tadellos funktionierende Siedegefäfse herstellen. *Moraht.*

Über die Elastizität und über die Zug- und Druckfähigkeit verschiedener neuer Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, von A. WINKELMANN und O. SCHOTT. (*Wied. Ann.* **51**, 697—729.)

Nachdem Verf. für 18 verschiedene Gläser die Elastizitätskoeffizienten (von 4699—7592 kg pro Quadratmillimeter), die Zugfestigkeit (zwischen 3.5 und

8.5 kg pro Quadratmillimeter), die Druckfestigkeit zwischen 60.6 und 120.8 kg pro Quadratmillimeter experimentell bestimmt haben, stellen sie Gleichungen auf von der allgemeinen Form: $P = ay_1 + a_2y_2 + a_3y_3 + \ldots$, welche die drei obengenannten Gröfsen für ein Glas von bekannter chemischer Zusammensetzung aus den Gewichtsmengen $a_1a_2\ldots$ der einzelnen Bestandteile und den für diese ein für allemal bestimmten Werten von y mit befriedigender Genauigkeit berechnen lassen, vorausgesetzt, dafs die Zusammensetzung nicht ganz extrem abweicht von den zur Ableitung der Formel herangezogenen Sorten.

Hofmann.

Über thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, von A. Winkelmann und O. Schott. (*Wied. Ann.* 51, 730—746.)

Der thermische Widerstandskoeffizient F soll die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Temperaturenwechsel ausdrücken, und zwar so, dafs je gröfser F ist, um so gröfsere Temperaturdifferenzen ertragen werden, ehe das Glas springt. Dieser Koeffizient ist nun in mathematische Beziehung gebracht zu den aus der chemischen Zusammensetzung ableitbaren Koeffizienten der Elastizität, thermischen Ausdehnung, thermischen Leitfähigkeit, ferner zur spezifischen Wärme und Zugfestigkeit und zum spezifischen Gewicht. Die Berechnung stimmt mit der Beobachtung im allgemeinen überein. *Hofmann.*

Die Reinigung des Dampfkesselspeisewassers, von R. Jones. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 75—79, 102—106.)

Zur Elektrolyse der Alkalichloride, von F. Oettel. (*Chem. Ztg.* 18, 69.) *Piloty.*

Zur Fabrikation von Alkalichromaten, von G. Lunge. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 101—102.)

Verf. behandelt im Anschlufs an die Monographie von Haussermann über die Chromatindustrie (*Diese Zeitschr.* 5, 101 Ref.) den Betrieb einer der gröfsten amerikanischen Fabriken. *Rosenheim.*

Darstellung von Cyaniden, von H. N. Warren. (*Chem. News* 69, 186—187.)

Es wird ein Zusatz von Kalk oder Baryumoxyd bei der üblichen Darstellung von Cyanalkalien empfohlen, da sich Ca- oder Ba-Cyanide leichter bilden, jedoch durch Alkalikarbonate leicht zersetzt werden. *Moraht.*

Notizen über Schwefelsäure-Fabrikation in Amerika, von G. Lunge. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 133—137.)

Schwefelkohlenstoff-Fabrikation und Raffination zu Zalatua in Ungarn, von J. Farbaky. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 225—231.)

Weitere Beiträge zur Analyse von Fischguano, Poudrette und dergl. Substanzen, von Mats Weibull. (*Chem. Ztg.* 18, 31.)

Die Löslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen, von L. Gebek. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 193—197.)

Bestimmung des Eisengehaltes in Pflanzen- und Tierasche, von M. Rippel. (*Chem. Ztg.* 18, 133.) *Piloty.*

Abwasserreinigung, von H. Schreib. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 233—236.)

Über die Zusammensetzung des Wassers der Drause von Chablais und der Rhone bei ihrem Einflufs in den Genfer See, von A. Delebecque. (*Compt. rend.* 118, 36—37.)

Der Gehalt des Regenwassers an Chlor, von N. Passerini. (*Biederm. Centralbl.* 23, 1.)

ersuche über Schlackencement, von R. W. MAHON. (*Journ. Frankl. Inst.* **137**, 184—190.)

Schlacken von geringem Silicium —, aber hohem Kalk- oder Aluminium-halt eignen sich am besten zur Cementbildung. Der beste Cement entsteht is solchen Schlacken durch Zusatz von etwa 25 Gewichtsteilen gebranntem alk zu 100 Teilen Schlacke. *Moraht.*

rüfung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Portlandcement, von TH. B. STILLMANN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 161, vergl, 15, 181.)

ber den SCOTTschen Cement, vorläufige Mitteilung von G. GIORGIS. (*Gazz. chim.* [1894], 1, 23.)

Verfasser unterzog den nach Vorschrift von H. D. SCOTT aus Calciumsulfat id Calciumoxyd dargestellten Cement einer mikroskopischen und chemischen ntersuchung. Die erstere, ausgeführt an einem Cement aus je 2 Molekülen aSO_4 und CaO, ergab eine amorphe, glasige Grundmasse, in welche eine ystallinische Substanz von zackigem Umrifs eingebettet war. Der krystallische Teil ist stark doppelbrechend, verhält sich wie Anhydrid und ist der rherrschende Anteil, welcher der ganzen Masse ein weifsliches Aussehen ebt. Aufserdem wurden einige Nadeln beobachtet, die sich wie Gyps verelten. Hat Wasser einige Monate auf den Cement eingewirkt, so ist die Struktur was anders. Die Grundmasse ist granuliert und enthält sehr schwach brechende ädelchen und unregelmäfsige Blättchen eingebettet. Aufserdem wurden noch inimale Mengen von Eisenoxydblättchen beobachtet. Chemisch wurden nur e Krystalle untersucht, die sich bildeten beim Ausschütteln eines Gemenges n 2 Molekülen $CaSO_4$ mit 3 Molekülen CaO und Verdunsten der Lösung. Die nalysen zeigten, dafs in der That eine Tendenz zur Bildung basischen Salzes rhanden ist. Die Löslichkeit in Wasser beträgt für Sulfat berechnet 1.628°/₀₀ id für Hydrat berechnet 1.633°/₀₀ (13°). (Für reines Sulfat beträgt sie ca. 2°/₀₀, r reines Hydrat 1.315°/₀₀.) *Sertorius.*

ber den Schwefel im Eisen, von A. LEDEBUR. (*Stahl u. Eisen* [1894] **14**, 336—341.)

Enthält ein Referat über eine als Dissertation (Erlangen 1893) erschienene rbeit von K. HILGENSTOCK, in der das Verhalten schwefelhaltiger Verbindungen im Eisen, sowie das des Schwefeleisens zu anderen bei der Eisendarstellung ne Rolle spielenden Körpern (Mangan, Aluminium, Chrom, Nickel, Siliciumsen) geprüft wird. *Rosenheim.*

ber verdichtete Gase und nahtlose Stahlbehälter (Flaschen), von K. BURG. (*Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg.* [1894] **37**, 31—34.)

Vortrag, gehalten im Polytechn. Verein München. *Rosenheim.*

ersuche zur Bestimmung von Graphit in Rohmaterial, von FRANK L. CROBAUGH. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 104.)

otiz über Bestimmung von Nickel in Stahl, von JOSEPH WESTESSON. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 110.)

Eine etwas einfachere Methode als die in obigem Referat mitgeteilte — ällung des Eisens mit Natriumacetat, des Mangans darauf mittels Ammoniak nd des Nickels im Filtrat vom Mangan durch Elektrolyse —, welche allerdings if Cu keine Rücksicht nimmt, soll ebenfalls zu befriedigenden Resultaten ihren. Die Analyse ist mit Zuhilfenahme der Nacht in 24—30 Stunden beidigt. *Piloty.*

Bestimmung von Nickel in Nickelstahl, von E. D. CAMPBELL. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 96.)

Das Prinzip dieser ausgearbeiteten Methode ist folgendes: Das Eisen wird als Phosphat aus kalter, stark essigsaurer Lösung gefällt, wobei es frei von Nickel ist, aber eine geringe Quantität Kupfer enthalten kann. Das Kupfer wird von Mangan und Nickel in salzsaurer Lösung durch Fällung mit granuliertem Blei getrennt; Mangan und Blei werden vom Nickel durch kalte ammoniakalische Lösung von Natriumphosphat geschieden und das Nickel im Filtrat vom Mangan- und Bleiphosphat entweder durch Titration mit Normalkaliumcyanid, oder durch Elektrolyse bestimmt. Der gewöhnliche Fehler für Nickel überschreitet bei dieser Methode 0.0003—0.0005 g nicht. *Piloty.*

Chlorierende Röstung armer Nickelerze, von W. STAHL. (*Berg- Hüttenm. Ztg.* [1894], **53**, 105—106.)

Laboratoriumsnotizen, von JAMES S. DE BENNEVILLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 65.)

Diese Notizen enthalten Analysen von Beryll aus Fahlun in Schweden und eine vorläufige Mitteilung über die Bestimmung der geringen Mengen von Verunreinigungen in verschiedenen Kupfersorten. *Piloty.*

Versuche zur Analyse von Rohkupfer, Messing und Bronze, von J. S. DE BENNEVILLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 133.)

Die Resultate der Analyse und die experimentellen Daten zur vorigen Notiz. *Piloty.*

Über neuere Kupferlegierungen (Duranametall), von G. v. KNORRE. (*Zeitschrift angew. Chem.* [1894], 238—239.)

Duranametall, eine von Dürener Metallwerken hergestellte Legierung, die sich durch große Festigkeit, Schmiedbarkeit und geringes spezifisches Gewicht auszeichnet, bisher aber fast ausschließlich von den Torpedowerkstätten der deutschen Marine benutzt wurde, hat nach den Untersuchungen des Verfassers bei 16° ein spezifisches Gewicht von 8.077 und folgende Zusammensetzung:

Zn + Sb	2.22 %
Fe	1.71 „
Al	1.70 „
Cu	64.78 „
Zn	29.50 „
	99.91 %.

Rosenheim.

Gold, von C. SCHNABEL. (*Zeitschr. Ver. deutsch. Ingen.* [1894], **38**, 47—52.)

Zusammenstellung und Beschreibungen der wichtigsten Neuerungen in der Goldverhüttung: des MAC ARTHUR-FORREST-Prozesses (Cyanverfahren), des Chlorationsprozesses, der Scheidung von Gold und Silber durch Elektrolyse und der Huntingtonmühle für Goldamalgamation. *Rosenheim.*

Die Fabrikation und der industrielle Wert von Aluminiumlegierungen, von J. H. J. DAGGER. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894], **13**, 4—10.)

Aus dem reichen Material dieser Arbeit seien nur folgende Punkte hervorgehoben: Die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer enthalten 1—11 % oder 90—99 % Aluminium; alle Zwischenstufen sind für die technische Verwendung zu spröde. Die Legierung mit 11 % Aluminium ist äußerst hart. Die Eigenschaften der wichtigsten ternären Legierungen des Aluminiums werden

schrieben. Beim Giefsen von Eisen und Stahl ist ein Zusatz von Aluminium hr vorteilhaft. Es werden dadurch gebundener Kohlenstoff in fein verteilten aphit umgewandelt, die Oxyde des Eisens und Siliciums reduziert und die sten Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, die im etall vorhanden sind, zersetzt. *Rosenheim.*

ır Probenahme von Metallaschen für die chemische Untersuchung, von E. Jensch. (*Chem. Ztg.* 18, 70.)

ber Probenahmen von Zinkasche für die chemische Untersuchung, von L. Rürup. (*Chem. Ztg.* 18, 32.)

.e Bildung von Roheisen in der Zinkmuffel, von E. Jensch. (*Chem. Ztg.* 18, 101.) *Piloty.*

ɔer Kondensation von Gasen und die direkte Gewinnung des Zinks im Schachtofen, von W. Hempel. (*Berg-Hüttenm. Ztg.* [1893], 52, 355—360, 365—370.)

ɪrfahren und Apparat zur Wertbestimmung des Zinkstaubes, von Franz Meyer. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 231—232.)

Der durch Schwefelsäure aus Zinkstaub entwickelte Wasserstoff wird gaslumetrisch gemessen, statt nach der Methode von Fresenius über Kupferoxyd rbrannt (*Zeitschr. anal. Chem.* 17, 465) und als Wasser gewogen zu werden. ɜr vom Verf. hierzu konstruierte Apparat ist aus der Abbildung in der Oriɪalmitteilung leicht verständlich. *Rosenheim.*

ır Untersuchung zinksilikathaltiger Zinkblenden, von E. Jensch. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 155—157.)

Ein Blendenschlich aus den Ostalpen enthielt ein Zinksilikat, das sich in ıuren nicht löste, und erst beim Aufschliefsen mit Soda seinen ganzen Zinkhalt abgab. Der beim Aufschlufs erhaltene Zinkgehalt war um mehr als /₀ gröfser, als der bei der Behandlung des Minerals mit Säuren erhaltene. ı ist daher bei Zinkanalysen auf solche nicht zersetzbare Silikate Rücksicht nehmen. *Rosenheim.*

Mineralogie und Krystallographie.

eue Versuche zur künstlichen Darstellung des Diamants, von H. Moissan. (*Compt. rend.* [1894], 118, 320—326.)

Da die bisherigen Versuche (vergl. *Diese Zeitschr.* 3, 475 R.; 6, 196) nur hr spärliche Produkte ergaben, wurden Versuche gemacht, als Lösungsmittel r Kohlenstoff Wismut zu verwenden. Dieselben scheiterten daran, dafs bei ɜr raschen Abkühlung der Schmelze im Wasser eine heftige Explosion eintrat, ɜi welcher das ganze Material zerstäubt wurde.

Um die Abkühlung zu beschleunigen, wurde ferner die früher beschriebene it C gesättigte Eisenschmelze in Eisenfeile gekühlt, wobei durch die gute ɜitungsfähigkeit die Temperatur rasch erniedrigt wurde. Es entstanden so enige gerundete Körner von Diamant, welche häufig schwarze Einschlüsse wie e natürlichen zeigten. Ein Versuch, die Abkühlung in geschmolzenem Zinn ısszuführen, lieferte kein Resultat, da sich eine Legierung von Eisen und Zinn

bildete. Besser waren die Erfolge bei Anwendung von geschmolzenem Blei, es lösten sich dabei kleine Kügelchen von der Hauptmasse ab, welche an die Oberfläche stiegen. Aus diesen erhielt Verfasser verhältnismäfsig grofse wasserklare Krystalle von Diamant, an deren einem hemiëdrische Formen beobachtet wurden. Die Krystalle haben gerundete Kanten, die Flächen sind teils spiegelnd, teils mit rundlichen Vertiefungen bedeckt, genau wie dies bei den natürlichen der Fall ist. Auch die Erscheinung, welche einzelne Krystalle zeigten, nach einiger Zeit von selbst zu zerspringen, wird an natürlichen Diamanten häufig beobachtet. Im polarisierten Licht zeigen die Krystalle schwache anomale Doppelbrechung. Eine mit 15.5 mg kleiner Fragmente ausgeführte Analyse ergab, dafs die Substanz reiner C ist. Da das spez. Gewicht der Krystalle = 3.5 ist, da sie ferner Rubin ritzen, bei etwa 900° verbrennen und der Behandlung mit Säuren und der Oxydation mit $KClO_3$ und HNO_3 widerstehen, kann es sich nur um Diamant handeln. *Weinschenk.*

Diamant in Meteoriten, von O. W. Huntington. (*Proc. Amer. Ac.* **29**, 204 bis 211.)

Ausdehnung des Diamant durch die Wärme, von J. Joly. (*Nature* [1894], 480—481.)

Ein kleiner Diamant wurde in einer engen Platinhülse eingeschlossen unter das Mikroskop gebracht, und das Platin durch einen elektrischen Strom erhitzt, wobei die Temperatur durch Schmelzung von Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt gemessen wurde. Die Ausdehnung wurde direkt durch Messung des mit 55 facher Vergröfserung projizierten Bildes bestimmt. Bei niederen Temperaturen ist die Ausdehnung langsam und gleichmäfsig und nimmt bei ungefähr 750° sehr stark zu bis etwa 850°, bei welcher Temperatur das Mineral in der Luft zu brennen beginnt. Hieraus folgt, dafs zur Bildung von Diamant hoher Druck notwendig ist, wie dies ja auch bei der künstlichen Darstellung des Diamant durch Moissan der Fall ist. *Weinschenk.*

Das Meteoreisen von Smithsville, De Kalb Cy, Tennessee, von O. W. Huntington. (*Proc. Amer. Ac.* **29**, 251—260.)

In diesem Meteoreisen, welches seiner Bauschanalyse nach mit anderen „oktaëdrischen“ Eisen übereinstimmt, wurde die Anwesenheit von Cliftonit, sowie von farblosen Körnern mit den Eigenschaften des Diamant konstatiert.

Weinschenk.

Die spezifischen Gewichte einiger Edelsteine, von A. Liversidge. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **16**, 205.)

Über magnetische Eisenhydroxyde, von B. Kosmann. (*Zeitschr. deutsch. geol. Ges.* [1893], **45**, 508—509.)

Die chemische Untersuchung von magnetischen Brauneisenknollen ergab die Abwesenheit von Eisenoxydul. Magneteisen kann somit der Grund ihres magnetischen Verhaltens nicht sein. *Weinschenk.*

Über einige Mineralien von Neukaledonien, von A. Lacroix. (*Compt. rend.* [1894], **118**, 551—554.)

Über ein neues Mineral in einer Lava vom Ätna, von G. Basile. (*Atti accad. gioenia scienc. nat. Catania* [1893], [4] **6**, mem. 6.)

Chemisch-mineralogische und petrographische Beiträge, von L. Bucatti. (*Atti soc. Tosc. scienc. nat. Pisa* [1894], **13**, 1—19.)

Die Turmaline von Elba, von GIOV. D'ACHIARDI. (*Atti soc. Tosc. scienc. nat. Pisa* [1894], **13**, 229—321.)

Über den Senarmontit von Nieddoris in Sardinien und seine Begleitmineralien, von DOM. LOVISATO. (*Atti reale accad. Lincei* [1894], [5] **3**, 82—89.)

In den Nickellagerstätten von Nieddoris im Bergbezirk Iglesias auf Sardinien wurden Nickel- und Kobalterze ausgebeutet. Es wurde die Anwesenheit von Arsen-Antimonnickel, Breithauptit, Ullmannit, Gersdorffit, Speiſskobalt, Millerit, Pyrit, Kupferkies, Blende, Bleiglanz, Misspickel, sowie von Quarz und Spatheisen konstatiert und zum Teil analytisch festgestellt. Als sekundäre Bildungen finden sich Valentinit in nadelförmigen Krystallen, sowie kleine Oktaëder von Senarmontit, welch beide aber nur selten beisammen vorkommen.

Weinschenk.

Zinkenit von Cinque valle im Val Sugana (Südtirol), von F. VON SANDBERGER. (*Jahrb. Mineral.* [1894], I, 196.)

Betrachtungen über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-, Chlorit- und Glimmergruppe, von R. BRAUNS. (*Jahrb. Mineral.* [1894], I, 205—244.)

Die von CLARKE und SCHNEIDER in ihren „Experimentaluntersuchungen über die Konstitution der natürlichen Silikate" (vergl. *Zeitschr. Krystallogr.* **18**, 391) benutzte Methode der Zerlegung von Silikaten im trockenen Chlorwasserstoffstrom stellt sich deshalb als fehlerhaft heraus, weil die betreffenden Mineralien bei der angewandten Temperatur selbst Wasser abgeben, und infolgedessen nicht trockenes, sondern feuchtes Chlorwasserstoffgas die Zerlegung bewirkte, so daſs die Einwirkung vielmehr von der Höhe der Wasserabgabe abhängt und keine Schlüsse auf die Konstitution der betreffenden Silikate zuläſst. Was die Konstitutionsformel des Serpentin anbelangt, so nimmt der Verfasser an, daſs diese unsymmetrisch ist, da das Mineral beim Schmelzen in Olivin und Enstatit zerfällt. Was das Verhältnis von Serpentin zu Chlorit betrifft, so wird wegen der groſsen Lücken in der Mischungsreihe der „Serpentin- und Amesitsubstanz" TSCHERMAKS, auf welche letzterer schon aufmerksam machte (vergl. Ref. *Zeitschr. Krystallogr.* **21**, 415), sowie wegen der Verhältnisse der Krystallisationsfähigkeit der verschiedenen Glieder eine Isomorphie nicht für wahrscheinlich erachtet, sondern vielmehr geschlossen, daſs die Chloritgruppe aus einer Anzahl im Verhältnis der Morphotropie stehenden Familien bestehe. Und zu einem ähnlichen Resultat gelangt Verfasser für die Glimmergruppe.

Weinschenk.

Über die sogenannte Sanduhrform der Augite, von JOS. BLUMRICH. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* **13**, 239—255),

Über Chiastolith, von F. BECKE. (*Ebenda* 256—257),

Sanduhrförmig gebaute Krystalle von Strontiumnitrat, von A. PELIKAN. (*Ebenda* 258—259),

Der Aufbau der Krystalle aus Anwachskegeln, von F. BECKE. (*Lotos* [1894], **14**, 1—18.)

Eine eingehende Untersuchung der „sanduhrförmig" gebauten Augite, welche in basischen, alkalireichen Eruptivgesteinen so weit verbreitet sind, führt zu dem Resultat, daſs die verschieden gefärbten und auch optisch verschiedenen Sektoren eines derartigen Krystalls gleichzeitiger Bildung sind, und daſs ver-

schiedene Krystallflächen chemisch verschiedene Substanz anlagern, Bildungen, welche im fertigen Krystall wie Pyramiden erscheinen, deren Basis die Krystallflächen sind. Diese werden von BECKE als **Anwachskegel** bezeichnet. Diese Anwachskegel können auch durch andere Momente als direkt nachweisbare chemische Verschiedenheiten, welche natürlich nur bei isomorphen Mischungen möglich sind, hervortreten; so lassen sich die eigenartigen Anordnungen kohliger Einschlüsse im Chiastolith, die sanduhrförmige künstliche Färbung von Strontiumnitratkrystallen auf derartige Anwachskegel zurückführen, wobei einzelne Flächen während des Wachsthums größere Mengen von Einschlüssen aufnehmen als andere, wie dies häufig beobachtet ist. Auch Zwillingsbildungen, Ätzerscheinungen und optische Anomalien stehen oft in sehr inniger Beziehung zu den Anwachskegeln. *Weinschenk.*

Über die Zonarstruktur der Plagioklase, von RICH. HERZ. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* **13**, 343—348.)

Durch optische Untersuchung von Spaltstücken, sowie durch Ätzversuche wird nachgewiesen, daſs die Erscheinung des zonaren Aufbaus von Plagioklasen in Eruptivgesteinen auf einen Wechsel in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Schichten, nicht auf Verschiedenheiten in der krystallographischen Orientierung zurückzuführen ist. *Weinschenk.*

Über Göthit, Limonit und roten Glaskopf, von A. PELIKAN. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* **14**, 1—12.)

Über das Vorkommen von Baryt und Hornstein in Gängen im Porphyr von Teplitz, von DR. LAUBE. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* **14**, 13—16.)

Über die Funkenspektren einiger Mineralien, von A. DE GRAMONT. (*Compt. rend.* [1894], 118, 591—594 und 746—749.)

Sulfide von Schwermetallen, welche die Elektrizität gut leiten, geben die Linien der in ihnen enthaltenen Schwermetalle, wie Versuche an Pyrit, Kupferglanz, Silberglanz, Zinnober, Stannin, Wismutglanz, Antimonglanz, Realgar und Kupferkies ergaben, ebenso giebt Zorgit das Spektrum von Blei und Kupfer, während beim Tetradymit neben demjenigen des Wismut auch die Linien des Tellur sichtbar waren. Schlechte Leiter, wie Hauerit und Zinkblende gaben nur nach Befeuchten mit HCl flüchtige Spektren der entsprechenden Schwermetalle. Von Oxyden gaben Cuprit, Kassiterit und Anatas deutliche Spektren der Metalle, dagegen konnte bei Rutil und Eisenglanz gar nichts beobachtet werden. Arsenide geben neben den Linien der Schwermetalle diejenigen des Arsen; wo Antimon vorhanden ist, wird auch dies im Spektrum erkennbar, nirgends aber der Gehalt an Schwefel. Auch einige Halogenverbindungen der Schwermetalle zeigten die entsprechenden Spektren. (Vergl. hierzu die Abhandlung von OTTO VOGEL: Über die Anwendung der Leuchtgassauerstoffflamme zu spektralanalytischen Mineraluntersuchungen, *Diese Zeitschr.* 5, 42 bis 62.) *Weinschenk.*

Über die Dimorphie des Kaliumfluoborat, von C. MONTEMARTINI. (*Atti reale accad. Lincei* [1894] [5] **3**, 339—342.)

Das Kaliumfluoborat scheidet sich aus heiſser wässeriger Lösung beim Erkalten in winzigen regulären Krystallen — Oktaëder mit Dodekaëder — aus, aus kalter Lösung bilden sich beim Verdunsten rhombische Krystalle, welche dicktafig nach der Basis sind. Die krystallographische Bestimmung ergab das Axenverhältnis: a : b : c = 0.7898 : 1 : 1.2830. *Weinschenk.*

ber die Krystallform einiger Lithiumsalze, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], I, 171—184.)

Die Krystalle des Kaliumlithiumsulfats, ebenso wie die des Kaliumlithium-lenats, des Kaliumsulfatlithiumchromats und die Mischkrystalle von Kalium-hiumsulfat und Kaliumlithiumchromat, von Kaliumlithiumsulfat und Kalium-hiummolybdat gehören einer isomorphen Reihe an, welche in der ersten emimorphie des hexagonalen Systems krystallisiert, was durch die Zirkular-larisation einerseits, durch die pyroëlektrischen Eigenschaften andererseits fest-stellt wurde. Komplizierte Zwillingsverwachsungen verdecken sehr häufig e Zirkularpolarisation und bringen scheinbare optische Anomalien hervor.

Weinschenk.

ber die Isomorphie von Sulfaten, Selenaten, Chromaten, Molybdaten und Wolframaten, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], I, 185—195.)

An einer Reihe von Salzen vom Typus $3(Na_2\overset{VI}{R}O_4+3H_2O)+(Li_2\overset{VI}{R}O_4+3H_2O)$, obei $\overset{VI}{R}$ = Schwefel, Selen, Chrom, Molybdän und Wolfram ist, wurde konstatiert, ıſs dieselben sämtlich in der rhomboëdrisch hemimorphen Abteilung des hexa-nalen Systems krystallisieren und sehr nahe übereinstimmende Axenverhält-sse besitzen. Auch an einzelnen anderen Salzen der betreffenden Säuren arden analoge Verhältnisse beobachtet. *Weinschenk.*

ber die pyroëlektrischen Eigenschaften und die Krystallform des Prehnits, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], Beil.-Bd., 9, 134—146.)

Aus den Ätzfiguren und dem pyroëlektrischen Verhalten geht hervor, daſs er Prehnit rhombisch-hemimorph krystallisiert. *Weinschenk.*

litteilungen zur Kenntnis der regulär krystallisierenden Salze, von L. WULFF. (*Sitzungsber. K. preuſs. Akad. Wiss. Berlin* [1894], 20, 387—393.)

ber die künstliche Darstellung des Beryll, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], 1, 275—276.)

Beryll wurde nach der schon von EBELMEN mit Erfolg benutzten Methode er Schmelzung mit Borsäure dargestellt, und zwar wurde zunächst aus einer ösung von $3\,BeSO_4$ und $1\,Al_2(SO_4)_3$ mittels Natronwasserglas das Silikat aus-efällt, dieses sodann scharf getrocknet und hierauf 6 g der so gewonnenen ubstanz mit 2.5 g geschmolzener Borsäure 3 Tage lang in einem Porzellan-fen bis etwa 1700° erhitzt. Das Resultat waren farblose hexagonale Blättchen ıit den physikalischen Eigenschaften des Beryll, deren Analyse zur Formel $e_3Al_2Si_6O_{18}$ führt. *Weinschenk.*

ber die chemische Zusammensetzung und die Krystallform des künstlichen Zinkoxyds und Wurtzits, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], Beil., 9, 147—153.)

An wasserhellen Krystallen von Zinkoxyd aus Zinkdestillationsgefäſsen er Friedrichshütte bei Tarnowitz in Schlesien, welche, wie die Analyse ergab, ollkommen rein waren, wurde das Axenverhältnis a : c = 1 : 1 60322 bestimmt. efärbte Krystalle ergaben, daſs dieses sich durch sehr geringe Beimengungen on CdO, FeO, MnO sehr bedeutend ändert. Ebendort fanden sich in Schlacken elbliche Krystalle von Wurtzit, welche geringe Beimengungen von FeS, MnS nd PbS enthielten. *Weinschenk.*

Über die weite Verbreitung von Baryum und Strontium in Silikatgesteinen,

Bestimmung geringer Mengen von Baryum und Strontium in Silikatanalysen,

Aufforderung zur genaueren Ausführung chemischer Gesteinsanalysen,

von W. F. Hillebrand. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* [1894] **16**, 81—93.)

In einer gröfseren Anzahl von Silikatgesteinen, deren Analysen im Laboratorium der United States geological Survey ausgeführt wurden, konnte ein sehr konstanter Gehalt an BaO und SrO konstatiert werden. Dieser ist zumeist unter 0.1 °/₀ für jedes, erreicht aber hin und wieder 0.5 °/₀. Die systematische Bestimmung derselben könnte im Lauf der Zeit, wenn eine Übersicht einer grofsen Anzahl derartiger Bestimmungen vorliegt, dem Petrographen manchen Nutzen bringen. Es wird sodann darauf aufmerksam gemacht, dafs bei der gewöhnlichen Fällung der alkalischen Erden als Oxalate, das BaO wegen der leichteren Löslichkeit seines Oxalats leicht übersehen wird, was allerdings für SrO weniger zu befürchten ist. Wo es sich um die Trennung und Bestimmung geringer Mengen von SrO und BaO neben viel CaO, wie in den Silikatgesteinen handelt, schlägt Verfasser vor, die alkalischen Erden zweimal als Oxalate zu fällen, wobei man nahezu alles CaO und SrO erhält, welche dann wieder durch Behandeln der Nitrate mit Äther-Alkohol getrennt werden, und dann das BaO, welches, wenn nur in geringer Menge vorhanden, ganz in das Filtrat ging, mittels Schwefelsäure niederzuschlagen oder auch die letztere Bestimmung in einer besonderen Probe durch Zersetzung mit HF und H_2SO_4 auszuführen.

Weinschenk.

Bücherschau.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Vergleichende Studien von H. Behrens. Verlag von Leopold Voss. Hamburg und Leipzig 1894, 164 S. Text und 16 Tafeln.

Der Versuch, mikroskopische Untersuchungsmethoden beim Studium des Gefüges der Metalle und ihrer Legierungen anzuwenden, darf als ein sehr glücklicher bezeichnet werden. Eine eingehende Anleitung zur Herstellung des Beobachtungsmaterials bildet die Einleitung des Buches, wobei namentlich mit Recht betont wird, dafs nur unter den gröfsten Vorsichtsmafsregeln geschliffene und feinpolierte Platten geeignet sind, zum mikroskopischen Studium des Gefüges verwendet zu werden, wie solche ja bisher schon bei der Untersuchung von Meteoreisen dienen. Das chemische und physikalische Verhalten von solchen Platten, welche aus verschiedenen Metallen und Legierungen hergestellt wurden, bildet nun den Hauptteil des Buches, aus welchem nicht nur der Techniker wichtige Fingerzeige für die Verwendbarkeit von bestimmten Legierungen für seine Zwecke entnehmen kann, sondern in welchem auch der Chemiker viel neues über die Mischbarkeit der einzelnen Metalle findet und namentlich über die Form, in welcher sich einzelne bestimmte Metallverbindungen in den Legierungen vorfinden. Dabei ist die Ausstattung des Buches eine vortreffliche, und namentlich tragen die zahlreichen schön ausgeführten Tafeln viel dazu bei, das im Text Besprochene anschaulich zu machen.

Weinschenk.

Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R=Referat, C=Citat.

B.

D.

E.

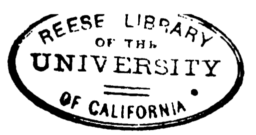
F.

G.

H.

L.

N.



O.

P.

Q.

R.

S.

T.

Autorenregister.

Herausgegeben von C. Friedheim, Berlin.

R=Referat, C=Citat.

A.

B.

D.

E.

F.

J.

L.

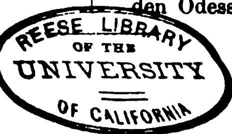
N.

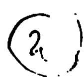
O.

P.

R.

S.






U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236208

